

# HEIDELBERGER BEITRÄGE ZUR MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE

UNTER MITWIRKUNG VON

**C.W. CORRENS**  
GÖTTINGEN

**F. K. DRESCHER-KADEN**  
MÜNCHEN

**H. STEINMETZ**  
MÜNCHEN

HERAUSGEGEBEN VON

**O. H. ERDMANNSDÖRFFER**  
HEIDELBERG

**ERSTER BAND**  
**(SCHLUSS-)HEFT 5/6**

**MIT 65 TEXTABBILDUNGEN UND**  
**20 DIAGRAMMEN**



**BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG**  
**SPRINGER-VERLAG**  
1949

**Preis DMark 28.60**

Die

### „Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie“

erscheinen zwanglos in einzeln berechneten Heften, die zu Bänden vereinigt werden, und sind durch die Buchhandlungen zu beziehen.

Von jeder Arbeit werden 50 Sonderabdrucke unentgeltlich geliefert, weitere gegen entsprechende Berechnung.

Der Autor erhält einen Unkostenersatz von **DMark 20.—** für den 16seitigen Druckbogen.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig innerhalb dieses Zeitraumes zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Bei Arbeiten aus Instituten ist eine Erklärung des Direktors oder eines Abteilungsleiters beizufügen, daß er mit der Publikation der Arbeit aus dem Institut bzw. der Abteilung einverstanden ist und den Verfasser auf die Aufnahmebedingungen aufmerksam gemacht hat.

Manuskripte und alle redaktionelle Anfragen werden erbeten an:

*Professor Dr. O. H. Erdmannsdörffer, (17a) Heidelberg, Hauptstraße 47—51*

oder an

*Professor Dr. H. Steinmetz, (13b) München, Techn. Hochschule, Jakob-Klar-Straße 7/IV*

oder an

*Professor Dr. C. W. Correns, (20b) Göttingen, Lotzestraße 13*

oder an

*Professor Dr. F. K. Drescher-Kaden, (13b) München, Ludwigstraße 16/II.*

### Springer-Verlag

**Heidelberg**

Neuenheimer Landstr. 24

Fernsprecher 24 40

**Berlin-Charlottenburg 2**

Jebensstr. 1

Fernsprecher 32 20 70

Es wird gebeten bei der Abfassung der Manuskripte folgendes zu beachten:

1. Ausführung möglichst in Maschinenschrift einseitig beschrieben.
2. Voranstellungen einer kurzen Zusammenfassung des Inhalts *vor* dem Text, bzw. Inhaltsübersicht mit Seitenangabe.
3. Angabe von Ursprungsort und Abschlußdatum.
4. Es ist notwendig, den vollen ausgeschriebenen Vornamen des Verfassers anzugeben.
5. Fußnoten sind laufend durch die ganze Arbeit durchzunummerieren.
6. Entsprechend den Hinweisen im Text ist am Schluß der Arbeit ein Literaturverzeichnis mit übereinstimmender Numerierung [1], [2], [3] usw. einzufügen.
7. Zeichen für Maßeinheiten, Konstanten, Formelzeichen, Abkürzungen usw. sind in Übereinstimmung mit dem Gmelinschen Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. zu bringen.
8. Die Beschriftung der Abbildungsvorlagen wird lediglich mit Bleistift erbeten; erläutern der Text dazu ist gesondert beizufügen. Angabe einer kurzen, aber erschöpfenden Unterschrift für jede Abbildung erbeten.
9. Besondere Hervorhebungen im laufenden Text erfolgen durch *Kursivsatz* und sind im Manuskript durch *Unterstreichen* der betreffenden Wörter zu bezeichnen.
10. Für Kleindruck vorgesehene Stellen sind am Rande des Manuskriptes durch einen vertikalen Strich unter Beifügung des kleinen Buchstabens *p* zu kennzeichnen.

*Inhaltsverzeichnis s. Umschlagseite III.*

# Das Messen optischer Gangunterschiede mit Drehkompensatoren.

Von

RUDOLF MOSEBACH, Tübingen\*.

Mit 4 Textabbildungen.

(Eingegangen am 16. Juli 1948.)

## Übersicht.

Zur Messung optischer Gangunterschiede anisotroper Minerale stehen gegenwärtig als einfach zu handhabende und genau arbeitende Geräte die drehbaren Kompensatoren nach BEREK und EHRLINGHAUS zur Verfügung. (Drehkompensator aus Kalkspat nach BEREK, Drehkompensator mit Kombinationsplatte aus Quarz und Drehkompensator mit Kombinationsplatte aus Kalkspat nach EHRLINGHAUS).

Anweisungen zum Gebrauch der Kompensatoren finden sich bei BEREK (1913, 1924, S. 40 ff., S. 133 ff.), EHRLINGHAUS (1929, 1931, 1938, 1939) sowie in der Gebrauchsanweisung und logarithmischen Tabelle zum Kompensator nach M. BEREK von der Firma E. Leitz, Wetzlar, und der Funktionstafel für Drehkompensatoren mit Kombinationsplatte aus Quarz und Kalkspat nach A. EHRLINGHAUS der Firma R. Winkel G.m.b.H., Göttingen.

Die Messung von Gangunterschieden liegt all den Methoden zugrunde, die sich zur Mineralbestimmung der Eigenschaften der Doppelbrechung bedienen. In der mineralogisch-optischen Praxis gewinnen sie deshalb besondere Bedeutung, weil sie sich am normalen Dünnschliff in Verbindung mit dem Polarisationsmikroskop und, falls notwendig, mit dem Drehtisch nach FEDOROW durchführen lassen.

Die von BEREK (1924, S. 49, 99—131), zum Teil auf NIKITIN und BOLDIREW aufbauenden, zum Teil neu beschriebenen Methoden bedürfen nicht so sehr der genauen Kenntnis der Gangunterschiede in vorgeschriebenen Richtungen eines Minerals als vielmehr der Kenntnis des Verhältnisses zweier oder mehrerer Gangunterschiede, bei welchem geringe Ungenauigkeiten in der Bestimmung ziemlich belanglos sind. Eine Ausnahme bildet jedoch schon hier die Bestimmung der 3 Hauptdoppelbrechungen eines optisch zweiachsigen Minerals, da hierzu die Ermittlung der mittleren Schlifffdicke erforderlich ist. Die Zuverlässigkeit der Dickenbestimmung hängt von der Bestimmungsgenauigkeit des Gangunterschiedes eines Minerals mit bekannter Doppelbrechung in einer vorgegebenen Richtung ab. Fehler in der Bestimmung der Gangunterschiede in Richtung der drei optischen Symmetrieachsen optisch zweiachsiger oder senkrecht einachsiger Minerale gehen merkbar in das Resultat ein.

Wie neuerdings gezeigt wurde (MOSEBACH, 1947), können Gangunterschiedsmessungen an doppeltbrechenden Mineralen unter Zuhilfenahme des mehrachsigen Drehtisches dazu ausgenutzt werden, deren Hauptbrechungszahlen zu bestimmen. Es lassen sich Methoden sowohl für optisch einachsige als auch für zweiachsige Minerale entwickeln. Hierzu ist aber, zumal völlig oder mindestens zum Teil auf die Kenntnis der Schlifffdicke verzichtet wird, die Bestimmung der Gangunterschiede mit großer Genauigkeit erforderlich. Die Einführung dieser Methoden in der Praxis der mineralogischen Optik ist davon abhängig, ob es gelingt, Gangunterschiede mit einer Fehlergrenze von  $\pm 1$  bis  $\pm 2$  m $\mu$  zu messen.

\* Vorliegende Untersuchungen wurden im Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Göttingen durchgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. C. W. CORRENS, möchte ich auch hier für seine mir bewiesene Gastfreundschaft und stete Förderung meiner Arbeiten herzlichst danken.

Die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen haben das Ziel, festzustellen, wie genau die Messung optischer Gangunterschiede mit den heute zur Verfügung stehenden Drehkompensatoren möglich ist und die für die maximal erreichbare Genauigkeit erforderlichen Bedingungen zu ermitteln.

### *Apparate und Versuchsbedingungen.*

Die für die Kompensatoren nach BEREK und EHRLINGHAUS gegebenen allgemeinen Vorschriften hinsichtlich Zentrierung und Justierung der Versuchsanordnung (Polarisationsmikroskop), Regulierung der Beleuchtung, Kreuzung oder Parallelstellung der Nicols, Herstellung der Subtraktionsstellung zwischen Mineral und Kompensator sind genau zu erfüllen. Der für den Gangunterschied charakteristische Winkel  $i = \frac{a-b}{2}$  ist stets durch 10 Einstellungen beiderseits des Nullpunkts der Kompensatortrommel zu bestimmen. Der untersuchte Gangunterschiedsbereich erstreckt sich von  $0 - 3\frac{1}{2} \lambda$  Na-Licht (etwa 2000 m $\mu$ ) bei dem Kompensator nach BEREK, 0 bis etwa  $7 \lambda$  (4000 m $\mu$ ) bei den Kompensatoren nach EHRLINGHAUS.

In Verbindung mit den Kompensatoren nach EHRLINGHAUS wurden benutzt das Stativ MIV Winkel-Zeiss Nr. 38303 mit dem Okular HF 12 $\times$  und Spezialobjektiv UMII 10 $\times$  der Firma E. Leitz (Wetzlar). Soweit notwendig, wurde der FEDOROW-Tisch der Firma Leitz Inv.-Nr. 1499 des Mineralogisch-Petrographischen Instituts Göttingen sowohl auf das Winkel-Zeiss-Mikroskop als auch auf das Leitz-Mikroskop Inv.-Nr. III 3118 des Göttinger Instituts aufgesetzt. Die Verwendung des letzteren Stativs war notwendig, weil sich die Kompensatoren der Firma Winkel immer noch nur in Winkel-Mikroskopen, ebenso auch BEREK-Kompensatoren nur in Leitz-Mikroskopen verwenden lassen. Für die vergleichenden Untersuchungen wäre es eine bedeutende Erleichterung gewesen, die Kompensatoren beider Firmen im gleichen Mikroskop verwenden zu können. Die benutzten Objektive der Mikroskope sowie die Segmentpaare des FEDOROW-Tisches wurden geprüft und als ausreichend spannungsfrei gefunden. Die Messungen wurden mit den BEREK-Kompensatoren Nr. 2210 (später kurz B 1 genannt) und 2397 (B 2) sowie den Quarz-Kombinationsplattenkompensatoren nach EHRLINGHAUS Nr. 103379 (E 1), 102198 (E 2) und 3124 (E 3) und dem Kalkspat-Kombinationsplattenkompensator nach EHRLINGHAUS Nr. 102703 (E 4), sämtlich im Besitz des Mineralogisch-Petrographischen und des Sedimentpetrographischen Instituts der Universität Göttingen, durchgeführt. Als Beleuchtungsquelle diente eine Na-Dampflampe, deren Licht durch eine Sammellinse von etwa 16 cm Brennweite parallel gerichtet auf den Planspiegel des jeweils verwendeten Mikroskops fiel. Die Entfernung zwischen Sammellinse und Mikroskopspiegel betrug etwa 40 cm. Es ist erforderlich, bei präzisen Gangunterschiedsbestimmungen stets einfarbiges Licht zu verwenden. Messungen mit Tageslicht oder Glühlicht unter Verwendung des konventionellen Tageslichtschwerpunkts von 550 m $\mu$  als Wellenlänge sind in der Regel zu ungenau.

### *Einstellgenauigkeit der Kompensatorstreifen in einwelligem Licht.*

Um die Einstellgenauigkeit verschiedener Kompensatoren zu ermitteln, wurden ohne Einschaltung eines doppeltbrechenden Mineralpräparates in den Strahlengang des Mikroskops die Kompensatorstreifen eingestellt, die bei Betätigung der Drehachse der Kompensatoren in einwelligem Licht bei gekreuzten Nicols bei  $I = 1, 2, 3 \dots \lambda$ , bei parallelen Nicols bei  $I = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots \lambda$  auftreten.

Die Mittelwerte ausgedehnter Meßreihen zeigen, daß die Einstellgenauigkeit entsprechend der einfacheren Dreh- und Ablesvorrichtung der BEREK-Kompensatoren über den gesamten Drehbereich für eine einmalige Einstellung einem Fehler von etwa  $\Delta i = \pm 0,03^\circ$  entspricht. Die mit einer moderneren

Einstell- und Ablesevorrichtung versehenen EHRLINGHAUS-Kompensatoren ergeben für E 2 einen  $\Delta f_m = \pm 0,010^\circ i$  und für E 4 nur  $\Delta f_m = \pm 0,007^\circ i$ . Als mittleren Fehler von 10 Einstellungen zeigt B 2  $\Delta F_m = \pm 0,010^\circ i$ , E 2  $\Delta F_m = \pm 0,003^\circ i$  und E 4  $\Delta F_m = \pm 0,002^\circ i$ . Diese Einstellgenauigkeiten, auf mittlere Fehler in  $m\mu$  umgerechnet, sind für E 2 in den verschiedenen  $\Gamma$ -Bereichen für die Einzelmessung etwa  $\Delta f_m = \pm 2$  bis  $\pm 4 m\mu$ , für das Mittel von 10 Einstellungen  $\Delta F_m = \pm 0,5$  bis  $\pm 1,5 m\mu$ . Im gleichen Fehlerbereich liegt etwa

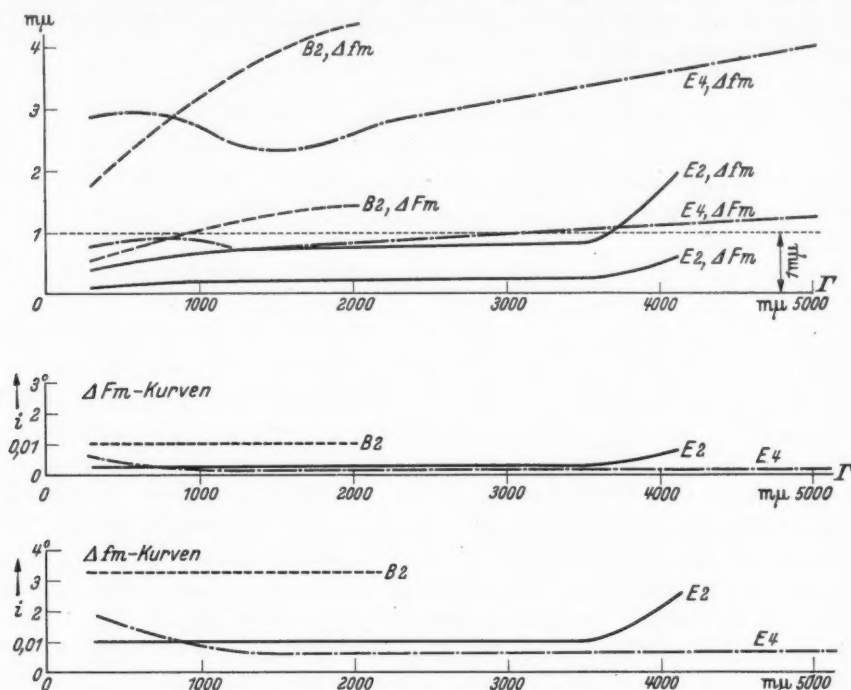


Abb. 1. Einstellgenauigkeit der Kompensatoren B 2, E 2 und E 4 für den Gangunterschiedsbereich 295–5000  $m\mu$ .  $\Delta f_m$  mittlerer Fehler einer Einzelmessung.  $\Delta F_m$  mittlerer Fehler von 10 Einstellungen. Im obersten Diagramm ist die Größe von  $\Delta f_m$  und  $\Delta F_m$  in  $m\mu$ , in den beiden unteren Diagrammen in Grad  $i$  ausgedrückt.

E 4, während E 2 die günstigsten Ergebnisse zeigt (Abb. 1). Von  $\frac{1}{2}$ –6  $\lambda$  liegt der mittlere Fehler einer Einstellung unter  $\pm 1 m\mu$ , der des Mittels von 10 Einstellungen bei  $\Delta F_m = \pm 0,1$  bis  $\pm 0,3 m\mu$ . Stellt man den Verlauf des mittleren Einstellfehlers, gemessen in  $^\circ i$  des Einstellwinkels, in Abhängigkeit von den verschiedenen Gangunterschiedsmeßbereichen der Kompensatoren im Diagramm dar, dann läßt sich die Funktion für den größten Teil durch eine Gerade darstellen. Nur von etwa 6  $\lambda$  aufwärts an steigt für E 2 die Kurve etwas an, was durch eine etwas größere Einstellgenauigkeit des verwischener erscheinenden Kompensatorstreifens höherer Ordnungen bedingt ist. Das gleiche zeigt sich am Beginn der Kurve in  $\Gamma$ -Bereichen von  $\frac{1}{2}$ –1  $\lambda$ . Hier kommt noch die stärkere Krümmung des Kompensatorstreifens als Ursache für eine etwas erhöhte Einstellungsunsicherheit hinzu. Vermöge der außerordentlich scharf einstellbaren Kompensatorstreifen von E 4 mit 122 Ordnungen zeigt dieser im vorliegenden  $\Gamma$ -Bereich von  $\frac{1}{2}$ –7  $\lambda$  fast die gleiche Einstellgenauigkeit, obwohl hier einem

Trommelteil ein weit größerer  $I$ -Betrag entspricht als bei E 2 oder B 2. Von einer prozentualen Berechnung der Einstellgenauigkeit wurde abgesehen, da diese bei der Forderung einer absoluten Meßgenauigkeit von  $\pm 1$  bis  $\pm 2 \mu$  auch für relativ große Gangunterschiede weniger gut zu Vergleichen dienen kann.

Die in Abb. 1 übersichtlich dargestellten Messungen zeigen, daß die Einstellgenauigkeit sämtlicher Kompensatoren unter den geschilderten Versuchsbedingungen zur Erreichung der eingangs geforderten Meßgenauigkeit ausreichen, wenn man grundsätzlich 10 Einzelablesungen bei jeder Gangunterschiedsmessung durchführt und das Mittel dieser zugrunde legt.

*Einstell- und Ablesegenauigkeit der Kompensationsstellung  
bei Gangunterschiedsmessungen am Mineral.*

Als Mineralpräparate dienten ein Gipsblättchen Rot I.O., sowie Dünnschliffe von Quarz und Zirkon verschiedener Orientierung, Nephelin und Turmalin // c.

Je nach der Stärke der Doppelbrechung der Minerale, Differenz der Lichtbrechung zwischen Mineral und Kitt- und Einbettungsmittel im Dünnschliff einerseits, Beschaffenheit der Schliffunter- und -oberfläche andererseits ändert sich die Beschaffenheit des Kompensationsstreifens. Schwierigkeiten bei gewissen Mineralen, wie Zirkon, im normalen Dünnschliff den Kompensationsstreifen einzustellen, werden durch beiderseitiges Polieren des Dünnschliffes weitgehend beseitigt. Abb. 2 zeigt die mittleren Fehler der Einzelmessung ( $\Delta f_m$ ) und des Mittels von 10 Messungen ( $\Delta F_m$ ) in Abhängigkeit von verschiedenen Gangunterschiedsbereichen. Es sind also dieselben Messungen wie in Abb. 1, allerdings mit dem Unterschied, daß es sich um wirkliche Gangunterschiedsmessungen an verschiedenen Mineralen wie Quarz, Zirkon und Turmalin, durchgeführt mit den verschiedenen Kompensatortypen, handelt. Es zeigt sich, daß die im vorigen Kapitel geschilderten  $\Delta f_m$ - bzw.  $\Delta F_m$ -Werte bei Kompensations-einstellungen am Quarz mit B 2 überraschenderweise praktisch dieselben bleiben, während sie sich bei E 2 etwas verschlechtern. Ganz hervorragend arbeitet dagegen im Bereich höherer Gangunterschiede der Kalkspatkompensator E 4. In allen Fällen bleibt das Fehlermittel  $\Delta F_m$  auch hier in der Nähe von  $\pm 1 \mu$  oder liegt sogar darunter, so daß auch die Einstellgenauigkeit bei Kompensationsmessungen am Mineral die geforderte Meßgenauigkeit prinzipiell ermöglicht.

Ein Vergleich der möglichen Genauigkeit der Ablesung an der Drehtrommel der EHRINGHAUS-Kompensatoren mit den ermittelten Einstellgenauigkeiten (Abb. 2) zeigt, daß letztere, bezogen auf den mittleren Fehler einer Einstellung, die erstere nicht erreichen. Vom experimentellen Standpunkt aus ist jedoch zu sagen, daß das Arbeiten mit dieser Ablesevorrichtung, auch wenn ihre Feinheit durch die Einstellgenauigkeit nicht ausgenutzt wird, für den Messenden müheloser ist, Zeit gewinnen hilft, und so doch der Bestimmungsgenauigkeit zugute kommt, da sie bei längerem Messen nicht so ermüdet. Bei der einfacheren Ablesetrommel der BEREK-Kompensatoren wird die Ablesegenauigkeit von der tatsächlichen Einstellgenauigkeit gerade erreicht, wenn man sich beim Ablesen einer Lupe bedient und  $\frac{1}{4}$ -Zehntel-Grad  $i$  schätzt. Dieses Arbeiten ist ermüdender, führt aber letzten Endes auch zum Ziel.

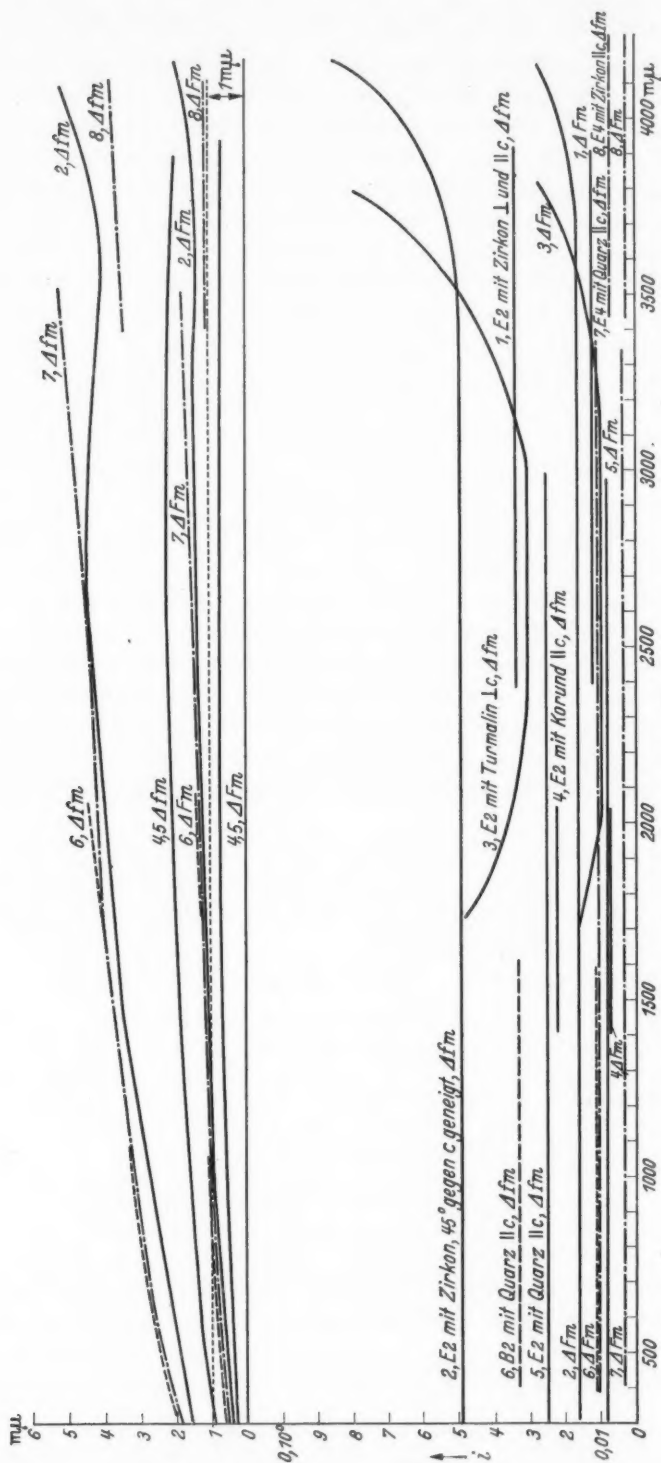


Abb. 2. Einstellungsgenauigkeit der Kompensatoren B2, E2 und E4 bei Gangunterschiedsmessungen an verschiedenen Mineralen. Das obere Diagramm gibt  $\Delta f_m$  und  $\Delta f_m$  in  $m\mu$ , das untere in Grad i.

*Errechnung des Gangunterschieds aus dem Einstellwinkel i.*

Die den EHRLINGHAUS-Kompensatoren aus Quarz beigegebenen Funktionstafeln, die die nach der Kompensatorformel ohne Näherungsmethoden errechneten, den verschiedenen  $i$ -Werten zugehörigen  $\Gamma$ -Werte für die C-, D- und F-Linie bis auf die zweite Dezimale enthält, sind als zu genau zu bezeichnen. Der Fehler der Einstellgenauigkeit der Kompensatoren liegt selbst ohne dazwischengeschaltetes Mineralpräparat in der ersten Dezimalen.

Nicht so liegen die Verhältnisse bei den Funktionstafeln zum BEREK-Kompensator. Hier wird die Kompensatorformel zunächst exakt abgeleitet (BEREK, 1924, S. 133), dann aber deren Wurzelausdrücke nach der binomischen Reihe entwickelt. Dadurch ergibt sich eine geringe Ungenauigkeit in der Errechnung von  $\Gamma$ , ebenso durch das Einsetzen der Koeffizienten der Klammerglieder ( $n_\omega$  und  $n_e$  für Na-Licht des Kalkspats) als von der Lichtart unabhängiger Konstanten. Diese Fehler fallen jedoch nur sehr wenig ins Gewicht, besonders dann, wenn der Meßbereich des Kompensators sich nur über 3–4 Ordnungen erstreckt.

Unzulässig dagegen ist die Anwendung 3stelliger Logarithmen zur Errechnung von  $\Gamma$ , namentlich auch der 3stelligen  $\log f(i)$ -Tafeln, die jedem Kompensator beigegeben sind, wenn man eine Meßgenauigkeit von  $\pm 1$  bis  $\pm 2 \text{ m}\mu$  anstrebt, besonders für Gangunterschiede von 1000  $\text{m}\mu$  aufwärts.

Hier kann man sich auf verschiedene Weise helfen:

1. Man rechnet mit natürlichen 4- oder 5stelligen Logarithmen und verwendet die bei BEREK (1924, S. 164 und Tabelle 3 der Gebrauchsanweisung) gegebene Tafel der Werte der Kompensatorfunktion 10000  $f(i)$ . Der Logarithmus der Kompensatorkonstanten muß natürlich ebenfalls auf 4 Stellen genau ermittelt werden.

2. Man errechnet sich die Logarithmen der Kompensatorfunktion 4stellig (Tabelle 4).

3. Man errechnet den Gangunterschied, gemessen mit dem BEREK-Kompensator, mit Hilfe der exakten, dem Kompensator mit Kombinationsplatte aus Kalkspat nach EHRLINGHAUS beigegebenen Funktionstafeln. Hierdurch umgeht man prinzipiell alle Ungenauigkeiten.

Die dem BEREK-Kompensator zugrunde liegende Formel lautet:

$$\Gamma_B = \frac{d n_\omega}{\lambda} \left( \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n_\omega^2}} - \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n_e^2}} \right),$$

diejenige des EHRLINGHAUS-Kalkspat-Kompensators

$$\Gamma_E = \frac{D}{\lambda} \left( \frac{n_e}{n_\omega} \sqrt{n_\omega^2 - \sin^2 i} - \sqrt{n_e^2 - \sin^2 i} \right)$$

oder umgeformt: 
$$\Gamma_E = \frac{D n_e}{\lambda} \left( \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n_\omega^2}} - \sqrt{1 - \frac{\sin^2 i}{n_e^2}} \right).$$

Für beide Kompensatoren stehen also die Gangunterschiede, die zum gleichen Wert  $i$  gehören,  $\Gamma_B$  und  $\Gamma_E$  im Verhältnis

$$\frac{\Gamma_E}{\Gamma_B} = \frac{D n_e}{d n_\omega}.$$

Bei dem EHRLINGHAUS-Kompensator ist die Dicke des Plättchens  $D = 1 \text{ mm}$ , in der Rechnung als  $10^6 \text{ m}\mu$  einzusetzen. Die Dicke  $d$  des BEREK-Kompensators

ist ersetzbar durch  $C_\lambda$ , die Kompensatorkonstante, nach der Gleichung

$$C_\lambda = \frac{d n_w}{2} \left( \frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2} \right), \quad d = \frac{2 C_\lambda}{n_w \left( \frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2} \right)}$$

mithin

$$\frac{\Gamma_E}{\Gamma_B} = \frac{D n_e \left( \frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2} \right)}{2 C_\lambda}, \quad \Gamma_B = \Gamma_E C_\lambda \frac{2}{D n_e \left( \frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2} \right)}.$$

Für Na-Licht ist  $\frac{2}{D n_e \left( \frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2} \right)} = 0,0089088$ , also  $\Gamma_B = \Gamma_E C_\lambda \cdot 0,0089088$ .

Mit dem BEREK-Kompensator sei der Winkel  $i$  ermittelt. Man sucht nun in der zum EHRLINGHAUS-Kalkspatkompensator gehörigen Funktionstabelle den zu  $i$  gehörigen  $\Gamma_E$  und multipliziert diesen mit  $C_\lambda$  des BEREK-Kompensators und der Zahl 0,0089088. Der sich ergebende  $\Gamma$ -Wert ist auf jeden Fall rechnerisch einwandfrei.

Das Mittel von 10 Einstellungen sei  $i = 26,640^\circ$ .  $\log C_\lambda$  für diesen  $\Gamma$ -Bereich sei 3,89685. Nach den 3stelligen  $\log f(i)$ -Tabeln gerechnet ist  $\Gamma = 1657,0$ , nach 1.  $\Gamma = 1654,4$ , nach 2.  $\Gamma = 1654,5$ , nach 3.  $\Gamma = 1654,8 \text{ m}\mu$ . Während die drei letzten Werte gut zusammenliegen, ergibt sich bei dem ersten durch die rechnerische Auswertung schon eine Differenz von  $2,2 \text{ m}\mu$ .

Die Auswertung von Messungen mit dem BEREK-Kompensator ist im folgenden stets mit Hilfe der Funktionstabellen nach EHRLINGHAUS vorgenommen worden.

#### *Vergleichsmessungen mit verschiedenen Kompensatoren.*

Wenn der aus Kompensationsmessungen unter Zuhilfenahme der Auswertungstabellen erhaltene Gangunterschied richtig sein soll, dann ist zu verlangen, daß die Resultate der Messung, an ein und derselben Stelle eines Präparates mit verschiedenen Kompensatoren vorgenommen, gleich sind oder nur mit geringen Fehlergrenzen um einen Mittelwert schwanken. Die Erfüllung dieser Forderung wird daher im folgenden als Kriterium für die Richtigkeit und Zuverlässigkeit kompensatorischer Messungen angesehen. Zugleich ergibt die Größe der Schwankungen ein Maß für die Meßgenauigkeit, die nach dem oben Gesagten etwa  $\pm 1 \text{ m}\mu$ , für größere Gangunterschiede höchstens  $\pm 2 \text{ m}\mu$  betragen soll.

Von den für die Messungen benutzten Kompensatoren sind E 1, E 2 und E 4 mit der modernen Dreheinrichtung (Teiltrommel zur Grob- und Trommel zur Feineinstellung) ausgestattet. E 3 ist ein älteres Modell mit einfacher Drehvorrichtung und Ableselupe, B 1 und B 2 sind mit einfacher Drehvorrichtung ausgestattet. B 1 arbeitete nicht einwandfrei (schlechte Meßwerte sind in der ersten Spalte der Tabelle 1 eingeklammert). Im Bereich von Gangunterschieden von etwa  $1 \lambda$  Na-Licht spaltete sich der Kompensationsstreifen in zahlreiche Einzelstreifen auf, so daß die Einstellung unsicher wurde. Im Bereich von etwa  $1\frac{1}{2} \lambda$  bis  $3 \lambda$  funktionierte der Kompensator zufriedenstellend. Das Arbeiten mit E 3, B 1 und B 2 gestaltete sich wegen der einfachen Ablesevorrichtung mühevoll. E 1, E 4 und, nach einer Reparatur, auch E 2 arbeiteten ausgezeichnet.

In Tabelle 1 sind die mit diesen 6 Kompensatoren erhaltenen Meßwerte eingetragen. Unter a sind die Resultate verzeichnet, wie sie nach obigen Vorschriften erhalten werden. Die Ergebnisse sind wenig zufriedenstellend. Die Meßwerte streuen stark, nicht nur im Hinblick auf die oben angestrebte Fehlergrenze. Bei der Messung Nr. 4 z. B. sind die extremen Abweichungen  $+19,9 \text{ m}\mu$  für E 3 und  $-12,2 \text{ m}\mu$  für E 1. Ähnliche Verhältnisse liegen auch bei anderen

Tabelle 1. Zusammenstellung der Meßwerte für Gangunterschiede verschiedener Mineralpräparate; a unkorrigiert, b korrigiert, gemessen mit verschiedenen Drehkompensatoren.  $\eta$  = Winkel zwischen Schlißnormale und c.

		B1		B2		E1		E2		E3		E4		Mittel
		F	$\Delta f_m$	F	$\Delta f_m$	F	$\Delta f_m$	F	$\Delta f_m$	F	$\Delta f_m$	F	$\Delta f_m$	
1	Gips	(565,5)		525,5	-2,9	523,2	+5,2			536,1	+7,7	528,8	+0,4	528,4
	Rot I	Korrekt. <sup>1</sup>		529,3	+0,8	+7,4	-			-6,4	-	+1,0	-	
2	Quarz	(565,3)				530,6	0,5			529,7	0,4	529,8	0,3	530,1
	$\eta = 45^\circ$		+3,3	784,0	+0,3	780,0	-3,7							
3	Quarz	787,3	+0,3	787,6	+0,4	786,7	-0,5							787,2
	$\eta = 70^\circ$													
4	Quarz	1404,0	+0,4	1403,7	+0,7	1393,3	-11,1			1424,3	+19,9	1396,8	-7,6	1404,4
	// c	(1402,6)	+1,7	1401,8	+0,9	+6,2	-			-23,3	+0,1	+2,7	-	
5	Quarz	(1599,3)		1607,0	-1,5	1596,3	12,2			1628,4	+19,9	1602,2	-6,3	1608,5
	Zirkon p liert	(1600,2)		1603,1	-0,6	+6,9	-			-24,5	+0,2	+2,4	+0,7	
6	Nephelin	1660,0	-0,5	1657,0	-3,5	1652,1	-8,4							1660,5
	// c	1659,0	+1,3	1654,8	-2,9	+7,8	+2,2			1684,3	+23,8	1648,8	-11,7	
7	Quarz	73,3	+1,4	68,9	-3,0	68,6	-3,3			1663,3	+5,6	1651,4	-6,3	1657,7
	$\eta = 20^\circ$	72,2	+1,3	69,8	-1,1	+3,6	+1,3			76,7	+4,8	74,0	-2,1	
						72,2				-7,1	-	0,0	+3,1	70,9
										69,4	1,5	74,0		

<sup>1</sup> Für Berek-Kompensatoren wird die Korrektur in Gestalt der verbesserten Kompensatorkonstanten angebracht, infolgedessen in der Tabelle nicht gesondert aufgeführt.

Meßbeispielen vor. Diese Fehlergrenzen gehen weit über die mittlere Einstell- und Ablesegenauigkeit hinaus und erfüllen auch nicht die von den Firmen Leitz und Winkel behaupteten Präzisionsangaben. Hier muß eine andere Ursache vorliegen.

### Fehlerkurven der Kompensatoren.

Nacheichungen ergaben die Notwendigkeit der Bestimmung einer Fehlerkurve, die für jeden Kompensator charakteristisch ist. Die Werte dieser Kurve müssen bei den erhaltenen Meßwerten als zusätzliche Korrektur angebracht werden. So erst erhält man nun allerdings überraschend präzise Ergebnisse.

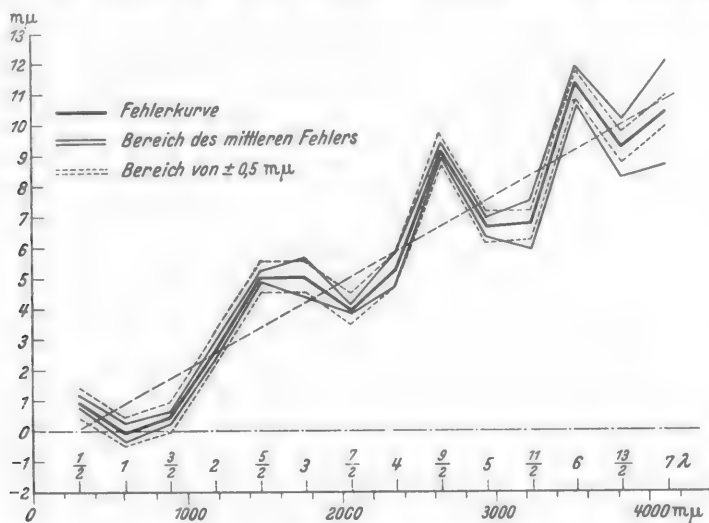


Abb. 3. Fehlerkurve von E2.

Die Fehlerkurve wird dadurch bestimmt, daß man zunächst den Winkel  $i$  feststellt, der ohne Zwischenschaltung eines doppeltbrechenden Mineralpräparates in den Strahlengang für das Auftreten der Kompensatorstreifen bei  $\Gamma = 1, 2, 3 \dots \lambda$  (Nic. gekr.) und  $\Gamma = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots \lambda$  (Nic. //) charakteristisch ist. Diesen Winkeln  $i$  sollten nun theoretisch die Gangunterschiede  $\Gamma = 589,3, 1178,6 \text{ m}\mu$  usw. entsprechen. Schlägt man nun in der Funktionstabelle den zu diesem  $i$  gehörigen  $\Gamma''$  auf, so sollte dieser dem  $\Gamma$  gleich werden, ist aber gewöhnlich etwas größer oder kleiner. Diese Differenz  $\Gamma - \Gamma''$  trägt man in einem Diagramm als Funktion der Gangunterschiede ein und erhält so die Fehlerkurve des Kompensators. Abb. 3 zeigt die Fehlerkurve für E 2. Hier liegen die Meßwerte gegenüber den theoretischen der Funktionstabellen zu hoch, die Korrekturwerte sind also von den rohen Meßwerten abziehen.

Es ist empfehlenswert, vor dem Arbeiten mit einem fabrikneuen Gerät für die D-Linie, gegebenenfalls auch für die C- und F-Linie, diese Fehlerkurven aufzunehmen und sich nach längeren Zeiträumen durch erneute Eichung des Kompensators von der gleichgebliebenen Fehlerkurve zu überzeugen. Schon geringe Beschädigungen des empfindlichen Gerätes machen sich so schnell bemerkbar. Andererseits erhält man auch über längere Zeiträume hin ein zuverlässiges Maß für die Einstellgenauigkeit. Abb. 3 zeigt, daß die Abweichungen der Meßwerte von den theoretischen Werten reell sind und daß es für genaue Messungen sogar nicht einmal zulässig ist, eine ausgleichende Kurve (gestrichelte Gerade in Abb. 3) zu ziehen, wenn man nicht schon dadurch merkbare Fehler in Kauf nehmen will. Die Kurve ist eine mittlere Fehlerkurve aus 4 Einzelkurven, die innerhalb der Einstellgenauigkeit den gleichen Verlauf zeigten, obwohl zwischen den Zeitpunkten ihrer Aufnahme insgesamt 1 Jahr liegt. Andererseits lehrt dieses Beispiel, daß der Kompensator bei schonender Behandlung in seiner mechanischen Ausführung sehr zuverlässig ist, denn es wurden mit ihm

innerhalb dieses Zeitraumes über 7000 Messungen von  $i$ -Werten mit doppelseitiger Ablesung vom Nullpunkt aus durchgeführt, ohne daß das Instrument merkbare Spuren von Abnutzung im mechanischen Getriebe zeigte.

Die Bestimmung eines Gangunterschiedes ist danach wie folgt vorzunehmen: Nach Bestimmung des Winkels  $i$  wird wie üblich der  $\Gamma$ -Wert aus den Winkelschen Funktionstabellen abgelesen. Mit diesem  $\Gamma$ -Wert geht man in die Abszisse des Diagrammes der Fehlerkurve ein und liest als Ordinate die Differenz  $\Delta\Gamma$  ab, die nun, dem Verlauf der Kurve entsprechend, zu  $\Gamma$  hinzugezählt oder abgezogen wird.

Bei den BEREK-Kompensatoren erhält man ähnliche Fehlerkurven, nur ist es hier zweckmäßiger, als Ordinate jeweils den etwas veränderten Logarithmus der Kompensator-konstanten  $C_\lambda$  in Abhängigkeit vom betreffenden  $\Gamma$  einzutragen (Abb. 4). B 1 entspricht etwa

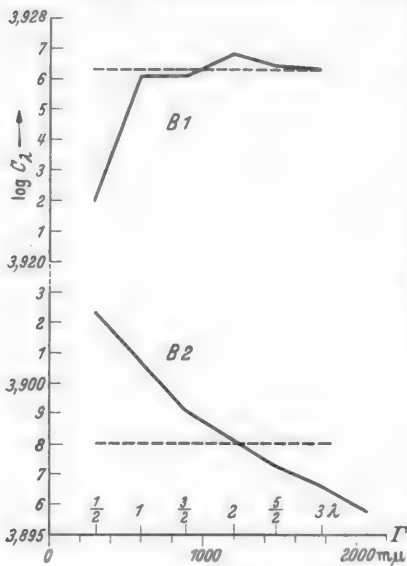


Abb. 4. Fehlerkurven von B1 und B2.

der Forderung einer tatsächlichen Kompensator-konstanten, als die Kurve fast parallel der Abszisse verläuft und lediglich im Bereich von  $\frac{1}{2}\lambda$  bis  $1\lambda$  stärker abweicht. Es ist so möglich, den  $\log C_\lambda$  so genau zu bestimmen, daß der Fehler erst in der vierten Stelle liegt.

Bei B 2 sei der ermittelte Einstellungswinkel  $i = 26,203^\circ$ . Der Logarithmus der mittleren Kompensator-konstanten sei für Na-Licht 3,898 (entsprechend der gestrichelten Horizontalen in Abb. 4); als angenäherter Wert ergibt sich  $\Gamma = 1607,0 \text{ m}\mu$ . Mit diesem Wert geht man in Diagramm Abb. 4 ein und ermittelt den genauen  $\log C_\lambda = 3,89695$ ; der wirkliche Gangunterschied ist  $\Gamma = 1603,1 \text{ m}\mu$ .

#### Korrigierte Vergleichsmessungen mit verschiedenen Kompensatoren.

Die auf diese Weise korrigierten Gangunterschiede sind unter b nebst den notwendigen Korrekturen in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Resultate mit Ausnahme derjenigen mit B 1 gewonnenen für die Mineralpräparate 1–5 liegen im wesentlichen innerhalb der Fehlergrenze  $\pm 1 \text{ m}\mu$  und erreichen kaum  $2 \text{ m}\mu$ , und zwar für den Bereich von etwa  $500\text{--}3500 \text{ m}\mu$ . Eine etwas erhöhte Fehlergrenze ist bei Nr. 7 festzustellen, ist jedoch dadurch bedingt, daß der Kompensationsstreifen bei nur etwa  $20^\circ$  gegen  $c$  geneigtem Quarz verwaschener war und außerdem wegen der relativen Nähe der Nullstellung ziemlich gekrümmt und auch breit ist. Nr. 6 ist ein weiteres Beispiel für eine ungünstige Messung, welches von vornherein wegen stark undulöser Auslöschung für Gangunterschiedsmessungen wenig geeignet ist.

Daß die ermittelten Werte eine weitgehende Annäherung an die tatsächliche Größe des Gangunterschiedes darstellen, geht aus ihrer gegenseitigen Übereinstimmung hervor. Dies wird außerdem dadurch erhärtet, daß die an den Präparaten ermittelte mittlere Einstellgenauigkeit größtenteils den Abweichungen vom Mittelwert gleichkommt.

#### Gangunterschiedsmessungen unter gleichzeitiger Verwendung des Drehtisches und Bestimmung der Hauptbrechungszahlen eines optisch anisotropen Minerals.

Um festzustellen, ob die Genauigkeit der  $\Gamma$ -Messungen ausreicht, um daraus die Hauptbrechungszahlen des der Messung zugrunde liegenden Minerals zu

bestimmen (MOSEBACH, 1947), wurde ein etwa  $200\ \mu$  dicker Schliff von Quarz  $//c$  auf dem Drehtisch vermessen.

Auf die Innehaltung der Zentrierungs- und Justiervorschriften des Drehtisches (BEREK, 1924, S. 31 ff.) sei nochmals besonders hingewiesen. Zunächst wurde der Hauptschnitt des Quarzes in Diagonal- und Subtraktionsstellung mit dem jeweiligen Kompensator gebracht. Sodann wurden die Gangunterschiede gemessen, die sich durch Betätigung der Kontrollachse A 4 für die Einstellungswerte  $i = 0-55^\circ$  und  $0-305^\circ$  ergaben. Eine Meßreihe wurde mit E 4, eine zweite mit B 2 unter Verwendung von Na-Licht durchgeführt. Die Segmente des Drehtisches hatten  $n_D = 1,6495$ . Obwohl bei diesen beiden Meßreihen der Drehtisch einmal auf ein Leitz-Mikroskop und einmal auf ein Winkel-Mikroskop aufgesetzt werden mußte, gelang es, nahezu gleiche  $\Gamma$ -Werte für  $i = 0$  zu erhalten, d. h. Stellen fast gleicher Dicke des Präparates einzustellen. Die Meßwerte, mit Ausnahme derer von  $i = 5-20^\circ$ , sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Trotz der zwangsläufigen Präzisionsverminderung, die die Verwendung des Drehtisches gegenüber den früheren Messungen zur Folge haben muß, gelingt es, bei einwandfreier mechanischer Beschaffenheit des Drehtisches zufriedenstellende Werte zu bekommen. Die Differenzen zwischen den analogen Gangunterschieden beider Meßreihen sind zwar zum Teil etwas größer als bei denjenigen der Tabelle 1. Für die Differenzen, die größer sind als diejenigen, die sich aus der Einstellgenauigkeit ergeben, dürfte die Ungenauigkeit verantwortlich sein, welche den Einstellungen von  $i$  mit der Kontrollachse A 4 anhaftet. Trotzdem bewegen sich die Werte doch noch in der Nähe der erstrebten Genauigkeit.

Tabelle 2. Bestimmung der  $\Gamma$ -Werte eines Quarzpräparates  $//c$  bei verschiedenen Einstellungswinkeln  $i$  der Kontrollachse A 4 des Drehtisches, gemessen mit den Kompensatoren B 2 und E 4.

$i$	Ia B2		IIa E4		IIIa Mittel Ia-IIIa	$i$	Ib B2		IIb E4		IIIb Mittel Ib-IIb	Mittel IIIa bis IIIb
	$\Gamma$	$\Delta fm$	$\Gamma$	$\Delta fm$			$\Gamma$	$\Delta fm$	$\Gamma$	$\Delta fm$		
$0^\circ$	1599,8 $\pm 1,0$	+ 1,1	1597,6 $\pm 1,1$	- 1,1	1598,7							
$25^\circ$	1429,8 $\pm 1,0$	+ 0,8	1428,2 $\pm 1,1$	- 0,8	1429,0	335	1425,8 $\pm 1,0$	+ 2,4	1420,9 $\pm 1,1$	- 2,5	1424,3	1426,2
$30^\circ$	1355,8 $\pm 1,0$	+ 1,8	1352,2 $\pm 1,1$	- 1,8	1354,0	330	1347,8 $\pm 1,0$	- 0,8	1349,4 $\pm 1,1$	+ 0,8	1348,6	1351,3
$35^\circ$	1267,5 $\pm 1,0$	+ 1,7	1264,1 $\pm 0,8$	- 1,7	1265,8	325	1257,8 $\pm 1,0$	+ 0,4	1256,9 $\pm 0,8$	- 0,5	1257,4	1261,6
$40^\circ$	1165,3 $\pm 1,0$	+ 0,1	1165,1 $\pm 0,8$	- 0,1	1165,2	320	1160,7 $\pm 1,0$	+ 1,9	1156,8 $\pm 0,8$	- 2,0	1158,8	1162,0
$45^\circ$	1049,9 $\pm 1,0$	- 1,2	1052,2 $\pm 1,0$	+ 1,1	1051,1	315	1042,6 $\pm 1,0$	+ 0,8	1041,0 $\pm 1,0$	- 0,8	1041,8	1046,5
$50^\circ$	919,5 $\pm 1,0$	- 2,2	923,8 $\pm 1,0$	+ 2,1	921,7	310	909,5 $\pm 1,0$	- 1,4	912,2 $\pm 1,0$	+ 1,3	910,9	916,8
$55^\circ$	(763,6) <sup>1</sup> $\pm 1,0$		778,3 $\pm 1,0$		(771,0) <sup>1</sup>	305	(750,5) <sup>1</sup> $\pm 1,0$		774,1 $\pm 1,0$		762,3	(766,7) <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Meßwerte wegen zu starker Verwaschenheit des Kompensationsstreifens unzuverlässig, wurden infolgedessen in Tabelle 3 nicht verwertet.

Tabelle 3.  $n_\omega$  von Quarz, errechnet aus den Meßwerten der Tabelle 2.

$i$		B2 $n_\omega$	F4 $n_\omega$	Mittelwerte IIIa—IIIb aus Tabelle 2 $n_\omega$
25°	a	1,5458	1,5446	1,5425
	b	1,5345	1,5402	1,5429
30°	a	1,5422	1,5434	1,5432
	b	1,5417	1,5461	1,5426
35°	a	1,5408	1,5470	1,5402
	b	1,5427	1,5399	1,5449
40°	a	1,5441	1,5444	1,5437
	b	1,5374	1,5438	1,5410
45°	a	1,5419	1,5443	1,5428
	b	1,5419	1,5443	1,5428
50°	a	1,5400	1,5442	1,5424
	b	1,5366	1,5439	1,5410
55°	a		1,5474	
	b		1,5459	
Mittelwert		1,5408	1,5442	1,5425
		$\Delta f = -0,003$	$\Delta f = 0,0$	$\Delta f = -0,002$

In Tabelle 3 sind die aus den  $\Gamma$ -Werten der Tabelle 2 errechneten Werte für  $n_\omega$  des Quarzes nach dem vom Verfasser [1947, S. 3, Gl. (5) und (6)] angegebenen Berechnungsverfahren zusammengestellt.

Gl. (5) lautet:

$$n_\omega = \frac{n_s \sin i_x}{\sqrt{1 - \left(\frac{\Gamma_x}{\Gamma_0}\right)^2}},$$

Gl. (6):

$$n_\omega = n_s \sqrt{\frac{\sin^2 i_{x_1} - \left(\frac{\Gamma_{x_1}}{\Gamma_{x_2}}\right)^2 \sin^2 i_{x_2}}{1 - \left(\frac{\Gamma_{x_1}}{\Gamma_{x_2}}\right)^2}}.$$

$\Gamma_0$  ist der zu  $i = 0^\circ$  gehörige  $\Gamma$ -Wert, entsprechend  $i_x = 10^\circ, 20^\circ$  usw. In Gl. (6) ist  $i_{x_1} = 45^\circ, i_{x_2} = 20^\circ, 25^\circ$  usw.,  $\Gamma_{x_1}$  der zu  $i_{x_1}$  gehörige  $\Gamma$ -Wert,  $\Gamma_{x_2}$  der zu  $i_{x_2}$  gehörige  $\Gamma$ -Wert usw. Die Meßwerte von  $5-25^\circ$  sind zur Errechnung der Brechungszahlen prinzipiell ungünstig und werden deshalb hier nicht verzeichnet.  $n_s$  ist die Brechungszahl des verwendeten Segmentpaares.

Für die Auswertung von Gl. (5) wurde das Verhältnis aller Gangunterschiede von  $i_x = 25-55^\circ$  zu demjenigen von  $i = 0^\circ$  gebildet. Bei Gl. (6) wurden die Verhältnisse aller Gangunterschiede von  $i_{x_1} = 25-55^\circ$  zu demjenigen für  $i_{x_1} = 45^\circ$  benutzt. Die sich ergebenden Brechungszahlen  $n_\omega$  für jeden  $\Gamma$ -Wert aus Tabelle 2 sind in Tabelle 3, a aus Gl. (5) und b aus Gl. (6) errechnet. Die Tabelle zeigt, daß man durch Mittelung der Werte jeder Meßreihe zu guten Werten für  $n_\omega$  des Quarzes kommt. Der sich aus der mit dem BEREK-Kompensator gewonnenen Meßreihe ergebende Mittelwert ist mit einem etwas größeren Fehler ( $-0,003$ ) behaftet. Dies stimmt mit den oben beschriebenen Erfahrungen überein, zeigt jedoch, daß sogar die mechanisch einfacher ausgeführten Drehkompensatoren der Firma Leitz den hier an sie gestellten Anforderungen genügen. Es ist zweifelsfrei, daß bei sorgfältig ausgewähltem Material zur Herstellung des

Kompensatorplättchens und einer verbesserten Einstell- und Ablesevorrichtung ähnlich dem Prinzip der EHRLINGHAUS-Kompensatoren bei Einhaltung der oben beschriebenen zusätzlichen Vorschriften die auf dem BEREKschen Prinzip beruhenden Drehkompensatoren mit gleicher Genauigkeit benutzbar wären. Was P. J. BEGER (1943) als Ergebnis der Prüfung des Leitzschen U-Tisch-Refraktometers gefunden hat, gilt auch für den BEREK-Drehkompensator: Die von den Herstellern angegebene Genauigkeit wird bei Einhaltung der beschriebenen Arbeitsvorschriften übertroffen. Das gleiche gilt für die EHRLINGHAUS-Kompensatoren der Firma Winkel.

Das Quarzpräparat //c wurde auch in der zweiten Auslöschungslage in der Ebene senkrecht c analog vermessen und deren  $\Gamma$ -Werte zur Errechnung von  $n_e$  herangezogen.  $n_e$  ergab sich zu 1,5539. Demnach wurde die Differenz der Doppelbrechung zu  $\Delta = 0,0097$  und die Dicke des Präparates  $d = 164,6 \mu$  bestimmt. Über die zweckmäßigste Methode,  $n_e$  möglichst genau zu erhalten, wird an anderer Stelle berichtet werden.

Es ergibt sich, daß die Genauigkeit der  $\Gamma$ -Messungen so hoch getrieben werden kann, daß eine auf diesen Werten aufbauende Methode der Brechzahlenbestimmung mit den schon heute zur Verfügung stehenden Apparaturen durchführbar ist.

Tabelle 4.  $\log f(i)$ -Tafel zum Drehkompensator nach BEREK.

	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	—	4,4838	5,0858	5,4380	5,6879	5,8817	6,0401	6,1739	6,2899	6,3922
1	6,4837	6,5665	6,6421	6,7116	6,7760	6,8359	6,8920	6,9446	6,9943	7,0412
2	7,0857	7,1281	7,1685	7,2071	7,2441	7,2795	7,3136	7,3464	7,3779	7,4084
3	7,4378	7,4663	7,4939	7,5206	7,5465	7,5717	7,5961	7,6199	7,6431	7,6656
4	7,6876	7,7090	7,7300	7,7504	7,7703	7,7898	7,8088	7,8276	7,8458	7,8637
5	7,8813	7,8980	7,9149	7,9314	7,9476	7,9635	7,9792	7,9950	8,0100	8,0249
6	8,0384	8,0538	8,0679	8,0818	8,0954	8,1089	8,1221	8,1351	8,1480	8,1606
7	8,1731	8,1854	8,1975	8,2095	8,2213	8,2329	8,2444	8,2556	8,2669	8,2779
8	8,2885	8,2996	8,3102	8,3207	8,3311	8,3413	8,3512	8,3615	8,3714	8,3812
9	8,3908	8,4003	8,4100	8,4192	8,4285	8,4377	8,4467	8,4557	8,4645	8,4733
10	8,4820	8,4906	8,4992	8,5076	8,5160	8,5242	8,5324	8,5405	8,5486	8,5566
11	8,5645	8,5723	8,5800	8,5877	8,5953	8,6029	8,6103	8,6178	8,6251	8,6324
12	8,6396	8,6468	8,6539	8,6609	8,6679	8,6749	8,6817	8,6886	8,6953	8,7020
13	8,7087	8,7153	8,7219	8,7284	8,7349	8,7413	8,7476	8,7539	8,7602	8,7664
14	8,7726	8,7787	8,7848	8,7909	8,7969	8,8028	8,8088	8,8145	8,8205	8,8263
15	8,8320	8,8377	8,8434	8,8491	8,8547	8,8602	8,8657	8,8712	8,8767	8,8821
16	8,8875	8,8929	8,8982	8,9035	8,9087	8,9139	8,9191	8,9243	8,9294	8,9345
17	8,9396	8,9446	8,9496	8,9546	8,9595	8,9644	8,9693	8,9742	8,9790	8,9838
18	8,9886	8,9933	8,9981	9,0027	9,0074	9,0121	9,0167	9,0213	9,0258	9,0304
19	9,0349	9,0394	9,0438	9,0483	9,0527	9,0571	9,0615	9,0658	9,0701	9,0744
20	9,0787	9,0830	9,0872	9,0914	9,0956	9,0998	9,1034	9,1081	9,1122	9,1163
21	9,1203	9,1244	9,1284	9,1324	9,1354	9,1404	9,1443	9,1483	9,1522	9,1561
22	9,1600	9,1638	9,1676	9,1715	9,1753	9,1790	9,1828	9,1866	9,1903	9,1940
23	9,1977	9,2014	9,2046	9,2087	9,2123	9,2159	9,2195	9,2231	9,2267	9,2302
24	9,2338	9,2373	9,2408	9,2443	9,2478	9,2512	9,2547	9,2581	9,2615	9,2649
25	9,2683	9,2717	9,2750	9,2784	9,2817	9,2850	9,2883	9,2916	9,2949	9,2981
26	9,3014	9,3046	9,3078	9,3110	9,3142	9,3174	9,3206	9,3237	9,3269	9,3300
27	9,3331	9,3362	9,3393	9,3424	9,3456	9,3485	9,3516	9,3546	9,3576	9,3606
28	9,3636	9,3666	9,3696	9,3725	9,3755	9,3784	9,3813	9,3842	9,3872	9,3900
29	9,3929	9,3958	9,3987	9,4015	9,4044	9,4072	9,4100	9,4128	9,4156	9,4184
30	9,4212	9,4239	9,4267	9,4294	9,4322	9,4349	9,4376	9,4403	9,4430	9,4457
31	9,4484	9,4511	9,4537	9,4564	9,4590	9,4617	9,4643	9,4660	9,4695	9,4720

Nicht zu vergessen ist neben dem vorstehend Beschriebenen die Notwendigkeit einer genügenden experimentellen Erfahrung sowie normaler Sehtüchtigkeit des Messenden.

#### *Zusammenfassung.*

Die Bestimmung der Gangunterschiede doppelbrechender Minerale im Dünnschliff ist mit einer Fehlergrenze von  $\pm 1 \text{ m}\mu$  bis  $\pm 2 \text{ m}\mu$  im Meßbereich von 295—4100  $\text{m}\mu$  möglich. Als Meßinstrumente dienen Drehkompensatoren nach BEREK und EHRLINGHAUS in Verbindung mit dem Polarisationsmikroskop. Wesentlich zur Erreichung genauer Werte ist die zusätzliche Berücksichtigung einer für jeden Kompensator charakteristischen Fehlerkurve. Bei dem BEREK-Kompensator ist eine genauere Errechnungsweise des Gangunterschiedes aus den  $i$ -Meßwerten notwendig. Die Erreichung obiger Meßgenauigkeit, die auch bei Benutzung des Drehtisches in genügendem Maß erhalten bleibt, erlaubt die Anwendung von Methoden zur Bestimmung der Hauptbrechungszahlen doppelbrechender Minerale auf Grund von Gangunterschiedsmessungen im mineralogischen Dünnschliff.

#### *Literatur.*

BEGE, J. P.: Erfahrungen mit dem Leitzschen U-Tisch-Refraktometer. *Z. angew. Mineral.* Bd. 4 (1943) S. 240. — BEREK, M.: Zur Messung der Doppelbrechung hauptsächlich mit Hilfe des Polarisationsmikroskops. *Zbl. Mineral.* (1913) S. 388, 427, 464, 1913. — Berichtigung und Nachtrag zu meiner Mitteilung „Zur Messung der Doppelbrechung“ usw. *Zbl. Mineral.* (1913) S. 580, 1913. — Mikroskopische Mineralbestimmung mit Hilfe der Universaldrehtischmethoden. Berlin 1924. — EHRLINGHAUS, A.: Drehbare Kompensatoren aus Kombinationsplatten doppelbrechender Kristalle. *Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A* Bd. 76 (1931) S. 315. — Ein Drehkompensator aus Quarz mit großem Meßbereich bei hoher Meßgenauigkeit. *Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A* Bd. 98 (1938) S. 394. — Drehkompensatoren mit besonders großem Meßbereich. *Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. Abt. A* (1939) S. 85. — MOSEBACH, R.: Über die Bestimmung der Brechungszahlen doppelbrechender Minerale im gedeckten Dünnschliff. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl.* 1947.

Professor Dr. RUDOLF MOSEBACH,  
Mineralogisch-Petrographisches Institut, Tübingen, Sigwartstr. 10.

# Beiträge zur Kenntnis der Lagerstätten dichten Magnesits.

## I. Mitteilung.

### Der Tremolitdunit vom Galgenberg bei Zobten\*.

Von

KURT SPANGENBERG, z. Z. Heidenheim.

(Eingegangen am 30. Juli 1948.)

#### Inhaltsübersicht.

1. *Vorkommen.* Zusammenhang des Serpentinisierungsgrades mit dem Auftreten der  $\text{MgCO}_3$ -Lagerstätte. — 2. *Mineralbestand.* A. *Primäre Mineralien.* a) Olivin mit Antigoritbildung I. Phase, starker tektonischer Beanspruchung nach dieser und nachfolgender Serpentinisierung II. Phase. b) 5–10 Vol-% Tremolit, nach seinen Eigenschaften ein zum Edenit überleitendes Mischungsglied, erscheint stets älter als Olivin und weist gleichaltrige hydrothermale und tektonische Beanspruchungen auf wie dieser. c) *Primäres Erz* besteht aus gerundeten Einzelkörnern und Aggregaten von *opakem Chromit*, der teilweise eine noch nicht erklärte Auflösung in 2–6  $\mu$  große, skelettartige Teilkörnchen aufweist. Das Erz hat der Hornblende in der Regel als Ansatzpunkt für ihre Ausscheidung gedient. Altersfolge ist: Chromit-Tremolit-Olivin. — B. *Sekundäre Mineralbildungen.* a) Antigorit und Chlorit. Unterschiede in den Bildungen I. und II. Phase. Tonerde zur Chloritbildung stammt aus Chromit und Tremolit. b) Talk entsteht nur bei den hydrothermalen Bildungen II. Phase, teils aus Olivin, teils aus Tremolit. c) *Jüngere Neubildungen* sind Villarsit, Bowlingit, Xylotil und  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  als ganz untergeordnete Anfänge der zur Lagerstättenbildung führenden Zersetzungs Vorgänge. — 3. *Chemische Analyse.* — 4. *Hinweis.*

#### 1. Vorkommen.

Am Nordwestrand der Stadt Zobten tritt am Galgenberg ein kleines, auf etwa 0,5 km<sup>2</sup> beschränktes, wahrscheinlich größtenteils tektonisch begrenztes Peridotitmassiv auf, das in sich die bekannte, seit 1920 in Abbau genommene Lagerstätte von dichtem Magnesit birgt. Es hat keinerlei Zusammenhang mit den ihm altersgleichen großen Serpentinegebieten, die im Südwesten, Süden, Südosten und Osten das Zobtenmassiv auf einer Fläche von etwa 80 km<sup>2</sup> umrahmen. Während die zuletzt genannten zusammenhängenden Massive (Költ-schenberge, Geiersberg, Schwarzer Berg, Ebereschenberg, Ölsnerberge, Johns-berg und Steinberge bei Jordansmühl und Naselwitz) vorherrschend aus mehr oder minder weitgehend in Serpentinite umgewandelten normalen oder basischen Diallagperidotiten bestehen (vgl. K. SPANGENBERG [1]), handelt es sich am Galgenberg um ein völlig diallagfreies Dunitgestein<sup>1</sup>. Es unterscheidet sich von den z. B. innerhalb der Chromerzlagertätte am Schwarzen Berg bei Tampadel in schmalen Zonen auftretenden Duniten durch den stets vorhandenen, 5–10 Vol-% betragenden Anteil an Tremolit. Das nicht seltene Vorkommen dieses

\* Abgeschlossen im Juni 1947.

<sup>1</sup> L. VON ZUR MÜHLEN [2] hat in einer Arbeit „Über einen neuen Magnesitbergbau am Galgenberg bei Zobten in Schlesien“ das Gestein zwar als „Wehrilit“ bezeichnet; dabei ist aber wohl der nach (010) hier oftmals ungewöhnlich gut spaltbare Olivin mit Diallag verwechselt worden. In keinem der zahlreichen Dünnschliffe, die zur vorliegenden Untersuchung dienten, ist von mir Diallag gefunden worden.

Minerals in ultrabasischen Tiefengesteinen, insbesondere in Serpentiniten, ist in vielen Fällen ziemlich sicher eine jüngere metamorphe Bildung. Da der Dunit am Galgenberge präkaledonischen Alters ist und im Süden unmittelbar benachbart der teilweise stark uralitisierte Zobtengabbro auftritt, wäre eine solche Bildungsweise unter CaO-Zufuhr auch hier vielleicht in Betracht zu ziehen, wenn nicht alle Beobachtungen in unserem Falle für primäre Erstausscheidung der farblosen Hornblende sprächen. Schon F. BECKE [3] und H. B. PATTON [4] haben in einigen Fällen den von ihnen beobachteten Tremolit in Ultrabasiten als primäre Bildung angesprochen, ohne die Gründe hierfür im einzelnen darzulegen. Es scheint mir nach eigenen mikroskopischen Beobachtungen an Ultrabasiten aus dem Fichtelgebirge, Oberpfälzer und Bayerischen Wald sowie von Böhmen, Mähren und Schlesien solcher primärer Tremolit doch verbreiteter zu sein, als im allgemeinen angenommen wird. Von den hierauf bezüglichen Untersuchungen ist diejenige des Gesteins vom Galgenberg wegen ihres Zusammenhanges mit den nachfolgenden weiteren Mitteilungen über die dortige  $\text{MgCO}_3$ -Lagerstätte am weitesten gediehen und soweit abgeschlossen, daß hier, vorläufig kurz und unter Verzicht auf eine Wiedergabe von Mikrophotographien, darüber berichtet werden soll.

Vorauszuschicken ist der Beschreibung die für die Genesis der Lagerstätte wichtige Beobachtung, daß nicht überall in dem kleinen Massiv der Dunit in seinem primären Mineralbestand erhalten ist. Am Nordwestrand des Galgenbergs, wo durch kleine Versuchsstollen das dort in Bezug auf  $\text{MgCO}_3$ -Gänge oder -Netzwerk vollkommen taube Gestein aufgeschlossen worden ist, besteht es nur aus Serpentiniten und Talkserpentiniten mit seltenen und spärlichen Resten von Olivin. Am Westrand des Berges ist durch kleine Steinbrüche und anstehenden Fels vorherrschend Karbonatserpentin und zurücktretend Serpentin mit lokalen Resten von Tremolitdunit aufgeschlossen, wobei diese Gesteine besonders starke tektonische Beanspruchung aufweisen. Diese und der Serpentinisierungsgrad gehen stets parallel miteinander und nehmen nach Südosten und Osten im Massiv ab. Dort herrschen dann Tremolitdunit-Serpentinite (mit weniger als 50 Vol.-% Olivin) und Tremolitdunit mit 50 bis > 80 Vol.-% Olivin vor. Nur in diesem Gebiet relativ olivinreicher Gesteine tritt die  $\text{MgCO}_3$ -Lagerstätte auf. Der meist nach Menge und Form weitgehend erhalten gebliebene Tremolit der verschiedenen Arten von Serpentiniten im Nordwesten und Westen zeigt, daß dort primär derselbe Tremolitdunit vorhanden war wie im Bereich der Lagerstätte. Nur auf die möglichst olivinreichen, nicht allzu stark serpentinisierten Gesteine, die zumeist aus dem Liegenden der  $\text{MgCO}_3$ -führenden Zone (vgl. [5]) durch die bergbaulichen Aufschlüsse in zahlreichen und sehr frischen Proben entnommen werden konnten, bezieht sich die nachfolgende Darstellung der mikroskopischen und chemischen Untersuchungsergebnisse.

## 2. Mineralbestand.

### A. Primäre Mineralien.

Hauptgemengteile sind Olivin und 5–10 Vol.-% Tremolit, der schlierenweise auch völlig fehlen kann; akzessorisch tritt opakes Erz auf.

a) Olivin bildet ein Mosaik meist ungefähr isometrischer, xenomorph begrenzter farbloser Körner von durchschnittlich  $2 \pm 1$  mm Durchmesser. Er

ist teils gerade noch optisch positiv (mit  $2V_p = 88^\circ$ ), teils innerhalb der Meßgenauigkeit als optisch neutral zu bezeichnen; nach Lichtbrechungsbestimmungen im Pulverpräparat ( $\gamma_{Na} = 1,689 \pm 0,001$ ) enthält er  $9 \pm 1$  Mol-%  $Fe_2SiO_4$ . Nach der Erstarrung ist zunächst eine nicht sehr umfangreiche Serpentinisierung I. Phase eingetreten, bei der Teilkörner von etwa 0,1–0,3 mm Durchmesser durch Rahmen von Antigorit abgetrennt wurden. Später hat eine recht intensive, anscheinend wenig gerichtete tektonische Beanspruchung eine weitere Kornzerteilung (in Teilkörner von durchschnittlich 0,05–0,10 mm Durchmesser), gelegentlich in ausgesprochenen lokalen Quetschzonen auch eine Mylonitisierung (bis zur Kornfeinheit von  $\sim 0,02$  mm und kleiner) verursacht. Typische Mörtelkränze fehlen. Häufig, aber nicht immer, ist bei einem mittleren Beanspruchungsgrad eine ausgezeichnete Spaltbarkeit nach (010) eingetreten. Die einzelnen Spaltrisse, die, ohne abzusetzen, durch das gesamte Primärkorn hindurchgehen, haben oft nur etwa  $5\mu$  Abstand, so daß auf den ersten Blick eine Ähnlichkeit mit Diallag auftritt, die leicht zu Verwechslungen führen kann, wenn keine genaueren optischen Nachprüfungen vorgenommen werden<sup>1</sup>. Neben der Kornzerteilung ist aber auch noch eine mehr oder minder starke Kornverdrehung und Verlagerung der Teilkörner innerhalb des ehemaligen Primärkornbereichs eingetreten, die aus ursprünglich parallel auslöschenden Bruchstücken eines Grobkorns ein wirres Mosaik von verschiedenen auslöschenden Teilkörnern machen kann. Der gleichen mechanischen Beanspruchung sind auch parallelstreifige Felder schwach abweichender optischer Orientierung zu verdanken, die wahrscheinlich von einer Knickung unter Translation hervorgerufen worden sind (vgl. [6] sowie [7] S. 365 und Tafel XX, Fig. 6). Erst nach diesen mechanischen Umbildungen oder bei deren Ausklingen setzte eine weitere hydrothermale Beeinflussung ein, wobei Antigorit II. Phase und lokal auch Talk gebildet wurde.

b) *Tremolit* ist idiomorph gegen Olivin entwickelt in meist 0,5–1,5 mm langen und 0,05–0,3 mm dicken, in der Zone [001] gut begrenzten Einzelstengeln, die gern zu wirren, gelegentlich auch zu büscheligen kleinen Gruppen oder größeren Nestern, manchmal sogar zu fast schlierigen Anreicherungen zusammentreten. Einschlüsse von allerfeinstem Erzstaub unbekannter Art treten ohne gesetzmäßige Beziehung zur kristallographischen Begrenzung häufig auf. Diese bei schwächerer Vergrößerung grau erscheinenden Wolken halten sich weder an den Kern einzelner Individuen, noch erfüllen sie diese ganz; sie greifen oft auch in mehrere benachbarte Individuen der gleichen Tremolitgruppe über. — Nach den optischen Eigenschaften ( $2V_x = 86 \pm 1^\circ$ ;  $c:\gamma = 19 \pm 1^\circ$ ;  $\gamma_{Na} = 1,628 \pm 0,001$ ) liegt wahrscheinlich, soweit hierüber die noch sehr lückenhaften bisherigen Kenntnisse über Zusammenhänge von Optik und Chemismus in dieser Gruppe eine Aussage ermöglichen, ein maximal etwa 15 Mol-% betragender Gehalt an dem Glaukophanmolekül  $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 3MgO \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O$  neben sehr geringer Beteiligung des Aktinolithmoleküls (etwa 2,5 Mol-%) vor. Es würde sich danach um ein zum Edenit überleitendes Mischungsmitglied handeln, wie es bei vielen Tremoliten der Fall ist (vgl. [7] S. 513, Tabelle 1 und 2). —

<sup>1</sup> Gleichartige ungewöhnlich gute Spaltbarkeit wurde auch in anderen schlesischen Duniten am Olivin beobachtet (vgl. z. B. [1] S. 28). Auch E. WEINSCHENK ist schon eine ähnliche gute Spaltbarkeit des Olivins aufgefallen [Abh. Bayer. Ak. Bd. 18, 3 (1894) S. 10].

Dieser Tremolit unterliegt in geringem Umfange einer auf den Spaltrissen angesiedelten Antigoritausscheidung mit gesetzmäßiger Orientierung (vgl. H. B. PATTON [4], S. 96/97). Diese Serpentinisierung ist gleichaltrig mit derjenigen der I. Phase im Olivin. Danach folgt auch hier eine teilweise starke mechanische Beanspruchung, kenntlich an Zerbrechungen und Verbiegungen bis zur vollkommenen Zerfaserung in gegeneinander mehr oder weniger verschobene, linear hintereinander liegende Stengelchen<sup>1</sup>. Da letzteres gern in Quetschzonen erfolgt, kann bei Nichtbeachtung der Kriterien, die für primäre Bildung sprechen, der Verdacht auf Zusammenhang der Tremolitbildung mit der mechanischen Beanspruchung entstehen. Es bestehen aber alle Übergänge von unveränderten Individuen über die Zerfaserung bis zur völligen Mylonitisierung, woraus hervorgeht, daß Tremolit älter ist als die tektonische Beanspruchung. Die nachfolgende hydrothermale Beeinflussung II. Phase bildet aus Tremolit mehr oder minder weitgehend Talk. Die bei Olivin und Tremolit gleiche Folge von hydrothermalen Angriffen I. Phase, mechanischer Beanspruchung und nachfolgender hydrothormaler Einwirkung II. Phase schließt eine nicht primäre Tremolitbildung schon aus. Dazu kommt noch die nachfolgend zu besprechende Vergesellschaftung mit primärem Erz, die ein weiteres Argument für primäre Bildungsweise liefert.

c) *Primäres Erz.* Von dem reichlich mit den sekundären Mineralbildungen entstandenen Magnetit unterscheidet sich das primäre Erz leicht durch Größe und Form. Es treten sowohl angerundete unregelmäßig begrenzte Einzelkörner als auch Aggregate von 0,5—1,5 mm größtem Durchmesser auf, die den älteren Chromerzausscheidungen wie ebensolchen mit granophyrischen Randbildungen gleichen, die auch anderwärts in Peridotiten beobachtet wurden<sup>2</sup>. Sie sind hier aber bis auf außerordentlich seltene braundurchsichtige Reste (2 Beispiele in etwa 50 Dünnschliffen) vollkommen opak, so daß strenggenommen der Nachweis des  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gehaltes erst durch chemische Analyse des nur durch Zentrifugieren anzureichernden und von dem sekundären  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu trennenden Erzanteils zu erbringen wäre. Erzmikroskopische Beobachtungen, die 1939/40 freundlicherweise von Herrn Dr. G. HORNINGER ausgeführt wurden, ergaben jedoch im Reflexionsvermögen gleiche Werte wie der durch dessen Untersuchungen (vgl. [8]) näher bekannt gewordene opake Chromit (von ihm als „grauer Magnetit“ bezeichnet). Über die chemische Zusammensetzung dieses opaken Erzes sind die Untersuchungen, die Frl. Dr. M. MÜLLER<sup>3</sup> an leichter zugänglichen Chromerzproben von Tampadel ausgeführt hat, noch nicht abgeschlossen. Sie zeigen zwar die vom Verfasser ([1], S. 23) erwartete Abnahme von  $\text{MgO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in dem opaken Erz, aber der angenommene einfache Austausch von  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  gegen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  scheint auf keinen Fall vorzuliegen. Es läßt sich daher einstweilen nur durch die erzmikroskopische Untersuchung begründen, daß das primäre Erz nicht, wie bisher häufig für Peridotite in der Literatur angegeben wird, Magnetit, sondern ein dem opaken Chromit ähnlicher Spinell ist. Auch F. BECKE ([3] S. 338) hat im Tremolitserpentin vom Latzenhof bei Felling schon die Beobachtung solchen opaken Chromits gemacht.

<sup>1</sup> Vgl. analoges Verhalten der Amphibole in tektonisch beanspruchten Graniten bei H. ROSENBUSCH, Mikroskopische Physiographie, Bd. II/1, S. 52. 1907.

<sup>2</sup> Vgl. z. B. K. SPANGENBERG [1] S. 18, Abb. 15—18.

<sup>3</sup> MÜLLER, MARTHA: Unveröffentlichte private Mitteilung.

Eigentümlich ist diesem Erz in vielen Dünnschliffen unseres Gesteins eine meist nur randliche, oft aber auch das ganze Korn umfassende Aufteilung in 2–6  $\mu$  große skelettartige Teilkörnchen, die noch vollkommen opak sind und durch Zwischenräume noch geringerer oder ähnlicher Größe getrennt werden. Die sowohl konkaven wie konvexen Begrenzungen der Körnchen erscheinen bisweilen geradlinig, meist aber gekrümmt, so daß ein Bild ähnlich dem Myrmekit entsteht. Dem Reflexionsvermögen nach sind diese Körnchen ebenfalls kein Magnetit, sondern  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -haltig. Ihr Zustandekommen bleibt noch aufzuklären.

Da diese Erzausscheidungen keine idiomorphen Begrenzungen aufweisen, läßt sich nur aus ihrem Umschlossensein von Olivin und vor allem von Tremolit erkennen, daß sie älteste Ausscheidungen sind. Tremolit ist dem Erz gegenüber meist xenomorph, es kommen aber auch idiomorph begrenzte Querschnitte  $\perp$  [001] im Erz vor. Charakteristisch ist vor allem das häufige Zusammenkommen von Hornblendeaggregaten und Erz, das bei normalem Tremolitgehalt des Gesteins fast die Regel darstellt, während Erzkörner in reinen Olivingebieten selten sind. Das primäre Erz hat also der Hornblende vielfach als Ansatzpunkt für die Ausscheidung gedient. Die mit den üblichen geringen Überschneidungen gültige Altersfolge  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -haltiges Erz : Tremolit : Olivin ist deutlich erkennbar.

#### B. Sekundäre Mineralbildungen.

a) *Antigorit und Chlorit.* Die ältesten derartigen Neubildungen sind die der Serpentinisierung I. Phase. Im Olivin bildet Antigorit die die ältesten Sprünge ausfüllenden Rahmen um die Teilkörner. Die (001)-Ebene der im Querschnitt bis zu 0,5 mm langen Antigoritblättchen und  $\gamma'$  liegen annähernd parallel zu den Zerteilungssprüngen des Olivins,  $\alpha'$  und die *AE* nahezu senkrecht zu diesen. Letzteres ergibt den eindeutigen Unterschied gegenüber Chrysotil, der zudem stärkere Doppelbrechung und geringere Lichtbrechung hat, aber vielfach als Neubildung in den Olivinsprüngen angenommen wird, weil die im Querschnitt faserähnlichen Antigoritblättchen auch  $\gamma'$  in der Längsrichtung besitzen. Häufige Verbiegungen dieser Blättchen beweisen unter anderem ihre Entstehung vor der mechanischen Beanspruchung des Gesteins. Oft enthalten diese Rahmenantigorite eine Mittellamelle, die aus fast isotropem bis schwach positiv doppelbrechendem Chlorit bei paralleler Verwachsung mit dem Antigorit besteht (vgl. hierzu die Abb. 1–5 in [9]).

Bei der Serpentinisierung II. Phase bilden sich in Olivingebieten entweder Einzelblättchen von 0,3–0,8 mm Länge, meist porphyroblastisch und oft in schmalfächerigen Blätterbüscheln, oder es entstehen größere Gebiete wirrer Aggregate kleinerer Blättchen, in denen stellenweise Chlorit (meist optisch positiver Pennin) besonders um primäre Erzkörner herum auftritt. Diese mehr metasomatischen Antigorithaufwerke entstehen bevorzugt im Zusammenhang mit Quetschzonen und mylonitisierten Gebieten und bilden den Anfang zur vollständigen Serpentinisierung des Gesteins. Die Tonerde zur Chloritbildung stammt teils aus dem primären Erz, teils aus dem bei der zweiten hydrothermalen Phase zu Talk zersetzten Tremolit.

b) *Talk.* Zugleich mit der Serpentinisierung zweiter Phase entstehen entweder geschlossene Talkgebiete in den metasomatischen Antigoritaggregaten, wobei die wirr gelagerten Blättchen des Talks nur 5–20  $\mu$  groß sind, oder es

bilden sich vollständige oder teilweise Pseudomorphosen von Talk nach Tremolit. Gesetzmäßige Orientierung des Talks fehlt im letzteren Falle.

c) *Sekundäres Erz.* Im Zusammenhang mit beiden Arten der Antigoritbildung tritt die bekannte feinstkörnige Ausscheidung von Magnetit auf, die die flächigen Serpentinegebiete wie die Rahmenantigorite stellenweise so stark erfüllt, daß die megaskopisch erkennbare Färbung dieser Stellen erklärlich wird. Die nur bis  $5\mu$  großen Körnchen sind deutlich idiomorph und unterscheiden sich hierdurch und durch ihre Anordnung deutlich vom primären Erz.

### C. Jüngere Neubildungen.

Obwohl die Proben der möglichst frischen Tremolitdunite in etwa 50 m Abstand von der Liegendgrenze des als „Braunes Gebirge“ (vgl. [5]) bezeichneten Zersetzungsproduktes entnommen wurden, zeigen sich doch auch in ihnen geringe Anfänge der chemischen Veränderungen, die zu dieser Umbildung führen. Diese meist nur ganz lokal und untergeordnet auftretenden Neubildungen sind an Quetschzonen gebunden, die dem Vordringen der sie verursachenden Lösungen gute Bahnen darboten. An solchen Zersetzungsprodukten, die wesentlich jünger sind als die oben besprochenen sekundären Mineralien, finden sich höchstens Villarsit, Bowlingit oder Xylotil, während die in der Zone des „Braunen Gebirges“ noch hinzukommenden Bildungen von Iddingsit und Quarz-Brauneisenaggregaten hier noch nicht entstanden sind. (Näheres vgl. bei K. SPANGENBERG [9].) Im Bereich solcher beginnender Zersetzung ist der Magnetitstaub bisweilen in  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  übergegangen. Im Zusammenhang hiermit treten auch dünne kurze Adern (etwa  $10\mu$  breit) von Karbonat auf, die der Lichtbrechung im Pulverpräparat als  $\text{MgCO}_3$  bestimmt wurden.

### 3. Chemische Analyse.

Eine der Dissertation von MARTHA MÜLLER [10] entnommene Analyse eines verhältnismäßig weitgehend serpentinierten, aber von jüngeren Neubildungen fast vollkommen freien Tremolitdunits (Z I) ergab in dem bei  $110^\circ$  zur Konstanz getrockneten Pulver:

$\text{SiO}_2 = 40,33\%$	$\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,38\%$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 3,94\%$	$\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0,55\%$
$\text{FeO} = 4,06\%$	$\text{MnO} = 0,12\%$	$\text{NiO} = 0,40\%$	$\text{MgO} = 40,85\%$
$\text{CaO} = 1,05\%$	$\text{Na}_2\text{O} = 0,10\%$	$\text{CO}_2 = 1,40\%$	$\text{H}_2\text{O} = 7,11\%$
$\text{Sa.} = 100,29\%$			

Eine Rückberechnung des Mineralbestandes ist bei der Unsicherheit in der Zusammensetzung des primären Erzes und des Tremolits sowie wegen des gleichzeitigen Auftretens von Antigorit und Talk nicht einwandfrei durchzuführen. Eine Angabe der nur unter mehreren vereinfachenden Annahmen zu erhaltenden Zahlen unterbleibt daher hier, erfolgt aber in anderem Zusammenhang in der 3. Mitteilung [5].

### 4. Hinweis.

Eine besondere Erwähnung verdienen:

- a) Die primäre Bildung des Tremolits, der älter ist als Olivin.
- b) Das Auftreten von opakem Chromerz mit eigenartiger Auflösung in kleinste Körneraggregate.

c) Das mechanische Verhalten von Olivin und seine besonders gute Spaltbarkeit nach (010).

d) Die Bildung von Rahmenantigorit mit chloritischer Mittellamelle.

### Literatur.

[1] SPANGENBERG, K.: Z. prakt. Geol. Bd. 51 (1943) S. 13. — [2] VON ZUR MÜHLEN, L.: Z. prakt. Geol. Bd. 28 (1920) S. 155. — [3] BECKE, F.: Tscherm. Min. Petr. Mitt. Bd. 4 (1882) S. 342. — [4] PATTON, H. B.: Tscherm. Min. Petr. Mitt. Bd. 9 (1888) S. 110. — [5] SPANGENBERG, K. u. MARTHA MÜLLER: Heidelbg. Beitr. Mineral u. Petrogr. Bd. 1 (1948) S. 547. — [6] EICHSTÄDT, F.: Geol. Fören. Förh. Bd. 7 (1884) S. 333. — [7] ROSENBUSCH-MÜGGE: Mikroskopische Physiographie, Bd. I/2. 1927. — [8] HORNINGER, G.: Tscherm. Min. Petr. Mitt. Bd. 52 (1940) S. 315. — [9] SPANGENBERG, K.: Heidelbg. Beitr. Mineral u. Petrogr. Bd. 1 (1948) S. 535. — [10] MÜLLER, MARTHA: Über die Veränderungen von Peridotiten bei der Bildung der Schlesischen Magnesit- und Nickelerzlagerstätten. Diss. Breslau 1941. (8 Schreibmaschinenexemplare.)

Professor Dr. KURT SPANGENBERG, Heidenheim a. d. Brenz, Meeboldstr. 42.

## II. Mitteilung.

### Die Zersetzungsprodukte des Olivins aus dem Muttergestein der Lagerstätte dichten Magnesits vom Galgenberg bei Zobten.

Von

KURT SPANGENBERG, z. Z. Heidenheim.

Mit 9 Textabbildungen.

(Abgeschlossen im Juni 1947.)

### Inhaltsübersicht.

1. Auftreten einer als „Braunes Gebirge“ bezeichneten Zersetzungszone als Herd der  $MgCO_3$ -Bildung. Die Umbildungen betreffen vor allem den Olivin des Tremolitdunits. Die anschließend in der Reihenfolge zunehmenden Zersetzungsgrades beschriebenen, sehr charakteristischen Zersetzungsprodukte sind daher qualitativ und quantitativ entscheidend für die Genesis der Lagerstätte. — 2. Anfangsstadium der Olivinzersetzung (Villarsit). — 3. Bowlingit. — 4. Xylotil. — 5. Iddingsit. — 6.  $(SiO_2 + Fe_2O_3 \cdot H_2O)$ -Pseudomorphosen. — 7. Zusammenfassender Überblick. In Tabelle 1 werden die Beziehungen der optischen und chemischen Eigenschaften der unter 2. bis 5. behandelten homöoaxen Pseudomorphosen untereinander und zum Olivin zusammengefaßt. Die genannte Folge zunehmenden Zersetzungsgrades des Olivins führt zu erheblicher Abnahme von  $MgO$ , Zunahme von  $SiO_2$  und zunehmender Oxydation von  $FeO$  zu  $Fe_2O_3$ . Dieselbe Art der Zersetzungsprodukte des Olivins tritt auch bei anderen gleichartigen Lagerstätten auf und ist daher von allgemeinerer Bedeutung für deren Genesis.

### 1. Auftreten einer Zersetzungszone als Herd der $MgCO_3$ -Bildung.

Die Entstehung der an Ultrabasite gebundenen Lagerstätten dichten Magnesits wird seit den Untersuchungen von H. VON BRAUNMÜHL [1] ziemlich allgemein auf Einwirkung aszendenter  $CO_2$ -führender Wässer zurückgeführt; auch K. A. REDLICH [2], der ursprünglich der Deszendenztheorie den Vorzug gab, hat sich daraufhin ebenfalls mehr für die Aszendenztheorie ausgesprochen. Es fehlt jedoch bisher eine genaue Untersuchung der Zersetzungs Vorgänge des

peridotitischen Muttergesteins, die durch die Kohlensäure, sei sie nun aszendente oder deszendente Ursprungs, eingetreten sein müssen. Denn die Herkunft des zur  $\text{MgCO}_3$ -Bildung notwendigen  $\text{MgO}$  wird allgemein auf die ultrabasischen Wirtgesteine dieser Lagerstätten zurückgeführt. Am Galgenberg ist nun durch den bis zu einer Teufe von 47,50 m vorgedrungenen Bergbaubetrieb ein klares Bild über das Auftreten einer bestimmten Zersetzungszone gewonnen worden, in der allein das bauwürdige reiche Netzwerk und die bis zu 2 m mächtigen, auf längere Strecken aushaltenden eigentlichen Gänge von Magnesit enthalten sind. Im Liegenden dieser in einer Mächtigkeit von etwa 100 m und bei Westost- bis Ostnordost-Streichen auf einer Länge von 650 m aufgeschlossenen Zone tritt unzersetzter Tremolitdunit auf [3]. Die Beschreibung der braunroten, als „Braunes Gebirge“ bezeichneten Zersetzungszone und der chemischen Veränderungen, die vom frischen Peridotit zu dessen Zersetzungsprodukten führen, erfolgt in einem gesonderten Bericht [4]. Die mikroskopische Untersuchung der allmählichen Umwandlung des unveränderten Peridotits zu dem „Braunen Gebirge“ wurde schon 1932–34 einmal von dem damaligen Betriebsleiter der Grube, Herrn Diplom-Bergingenieur A. REIMERS, unter Anleitung des Verfassers begonnen, aber nicht vollendet. Seitdem ist das Beobachtungsmaterial durch zahlreiche, in den Jahren 1940–44 entnommene Gesteinsproben vervielfältigt worden. Auf der mikroskopischen Untersuchung der zahlreichen neuen Dünnschliffe beruhen die Ergebnisse, über die nachfolgend kurz berichtet wird.

Die zum „Braunen Gebirge“ führenden Umbildungen des Tremolitdunits betreffen, wie sich dabei gezeigt hat, vor allem den Olivin, in geringerem Umfang auch die Hornblende, niemals aber Antigorit, Talk oder Chlorit des Muttergesteins. Von den hierbei neu entstandenen Zersetzungsprodukten verdienen die des Olivins besonderes Interesse, weil ihre Art und Ausbildung zum Teil bisher wenig bekannt sind, ferner weil ein so charakteristisches Neben- und Nacheinander dieser Neubildungen noch unbekannt ist und weil die durch sie charakterisierten chemischen Vorgänge als qualitativ und quantitativ entscheidend für die Entstehung der Lagerstätte anzusehen sind.

## *2. Anfangsstadium der Olivinzersetzung (Villarsit).*

Als erstes Anzeichen einer Olivinzersetzung macht sich zunächst eine vom Rande der Teilkörner ausgehende und diese in der Regel in größeren Nachbarschaftsbereichen dann voll ergreifende gelblichweiße Färbung des sonst völlig farblosen Olivins bemerkbar: gleichzeitig beobachtet man, besonders dort, wo noch ungefärbte Teilkörner des gleichen Ursprungskristalls vorhanden sind oder wo das Teilkorn nur teilweise gefärbt ist, eine Erniedrigung der Interferenzfarben. Auslöschungsrichtungen und Lage der Indikatrix bleiben unverändert. Mit zunehmender Intensität der Farbe, die dann blaßgelblich bis lichtbräunlichgelb werden kann, ist auch eine stärkere Abnahme der Doppelbrechung, unabhängig von der Schnittlage, zu verzeichnen. Eine damit verbundene Abnahme der Lichtbrechung ist besonders dann einwandfrei zu beobachten, wenn entweder im gleichen Teilkorn der Übergang vom Zersetzungsprodukt zum frischen Olivin auf schmalem Raum erfolgt, was nur selten vorkommt, oder wenn ein Vergleich gegen Tremolitstengel möglich ist. Alle diese kontinuierlich verlaufenden

optischen Änderungen vollziehen sich, ohne daß eine Änderung der Form und des Kristallgefüges zu bemerken ist. Die neugebildete Substanz scheint in ihrem Aufbau dem Olivin so verwandt zu sein, daß sie aus ihm ohne Bildung neuer Keime unter Erhaltung der Symmetrie, ohne wesentlichen Umbau des Kristallgitters, allmählich hervorgehen kann. Es ließ sich besonders an Schnitten nahezu senkrecht zu einer optischen Achse wie an solchen nahezu senkrecht zur Mittellinie  $\alpha$  feststellen, daß der Wert  $2V_\alpha$ , der beim frischen Olivin zwischen  $92^\circ$  und  $90^\circ$  liegt, mit zunehmendem Zersetzungsgrad kontinuierlich abnimmt; als niedrigster Wert wurde gefunden  $2V_\alpha = 74^\circ$ . Die Doppelbrechung nimmt in diesen Schnitten // (010) ab von 0,019 auf 0,009 und in Schnitten parallel der Achsenebene von 0,036 auf etwa 0,015. Die Lichtbrechung für  $\gamma$  nimmt ab bis auf etwa 1,63.

Danach muß es sich bei dieser Zersetzung um die von A. DUFRÉNOY zuerst beschriebene und als *Villarsit* bezeichnete, kräftig doppelbrechende, homöoaxe Pseudomorphose nach Olivin handeln [5a]. Sie geht aus letzterem durch Herauslösen eines Teiles des MgO und dessen Ersatz durch  $H_2O$  hervor. DUFRÉNOYS beide Analysen [5b] ergeben etwa  $7 (Mg, Fe)O \cdot 4 SiO_2 \cdot 2 H_2O$ . Die mit Abnahme der Licht- und Doppelbrechung bis zu hellbräunlichgelb zunehmende Intensität der Farbe spricht aber auch für eine mindestens beginnende Beteiligung von  $Fe_2O_3$  an der Zusammensetzung des Villarsits. (Eine getrennte  $Fe_2O_3$ - und FeO-Bestimmung ist in den schon um 1847 ausgeführten Analysen nicht enthalten.) Das von R. BRAUNS [6] mit Villarsit bezeichnete, ebenfalls homöoaxe, aber schwach doppelbrechende und stark pleochroitische, bei der Umwandlung von Olivin in Serpentin auftretende „labile Zersetzungsprodukt“ ist hiermit *nicht* identisch<sup>1</sup>. Die Bezeichnung Villarsit gebrauche ich daher weiterhin nur in dem Sinne der ursprünglichen Beobachtungen von A. DUFRÉNOY.

### 3. Bowlingit.

Als weiteres Zersetzungsprodukt beobachtet man eine in der Regel fast farblose bis schwach gelblich oder grünlichgelb gefärbte Neubildung, die sich durch ihre stärkere Doppelbrechung, ihre viel geringere Lichtbrechung und ihre Textur leicht von dem Villarsit, dem sie der Farbe nach ähnelt, unterscheiden läßt. Charakteristisch für diese unter voller Erhaltung der Form der Olivinteilchen verlaufende Pseudomorphisierung ist, daß die neue Substanz im allgemeinen ebenfalls homöoax, d. h. mit dem Olivin gleichzeitig auslöschend und geometrisch und optisch gesetzmäßig zu ihm orientiert ist. Das Eindringen der Neubildung in den Olivin erfolgt vom Rande her so allmählich, daß in vielen Fällen im gleichen Teilkorn beide Mineralien vorliegen, so daß die gegenseitige Orientierung konoskopisch verhältnismäßig leicht ermittelt werden kann. Für die Hauptschnittlagen ergibt sich:

a) Schnitte // (100) des Olivins, zu denen im Olivin die M. L.  $\gamma$  senkrecht steht, zeigen für das Zersetzungsprodukt B den Austritt der I. M. L. eines

<sup>1</sup> R. BRAUNS [6] übertrug den Namen Villarsit nur deswegen auf ein ganz andersartiges „labiles Zersetzungsprodukt“ des Olivins, weil er nach einer Kritik von A. LACROIX [Bull. Soc. franç. Minéral. Bd. 10 (1887) S. 144] zu der Auffassung gelangt war, dieser Name sei freigeworden.

$2V_\alpha = 30 - 40^\circ$  (wohl mit der chemischen Zusammensetzung wechselnd). Die Achsenebene von B liegt // (010) des Olivins, also ist  $a_{\text{Olivin}} = \alpha_B$ ;  $b_{\text{Ol}} = \beta_B$ ;  $c_{\text{Ol}} = \gamma_B$ . Das Mineral B erscheint hier mit wesentlich niedriger Licht- und Doppelbrechung als Olivin. Während ohne Analysator die Neubildung gleichmäßig feinkörnig bis dicht erscheint, tritt zwischen + Nic. in und nahe der Dunkelstellung eine charakteristische Inhomogenität hervor, indem kleinste,  $2-5 \mu$  große Schüppchen infolge nur subparalleler Orientierung nicht gleichzeitig mit der Hauptmasse von B auslöschen. Die Abweichung von der Auslöschungslage



Abb. 1. Vollendete homöoaxe Pseudomorphose von Bowlingit nach Olivin. Ohne Analysator. Vergrößerung 430mal. Ein einheitliches ehemaliges Olivinkorn ist von Rahmenantigorit umgrenzt und durchzogen. Die chloritischen Mittellamellen sind infolge der Lichtbrechungsunterschiede bereits erkennbar. Die Olivinsubstanz ist vollständig von Bowlingit verdrängt worden. Die zahlreichen Klaffrisse im B. verlaufen nach (100) des Olivins und parallel der Blättchenebene des Bowlingits.

beträgt in der Regel nur  $\pm 5^\circ$ . In manchen Gesteinsproben kommt jedoch eine Ausbildung von B vor, bei der diese unvollkommene Parallelstellung so schlecht wird, daß sie bereits in der Diagonalstellung ersichtlich ist. Dann sind im Gegensatz zu der zuerst geschilderten Ausbildungsweise, wo die Güte des Achsenbildes nicht merkbar beeinflußt wird, keine einwandfreien konoskopischen Bilder mehr zu erhalten.

b) Schnitte // (010) des Olivins. Hier ist die Doppelbrechung von B ( $\gamma - \alpha$ )  $\sim 0,025 - 0,030$  größer als die des Olivins ( $\gamma - \beta$ )  $= 0,019$ . Auch hier tritt in Auslöschungsstellung der geschilderte feinschuppig subparallele Aufbau hervor. In dieser Schnittlage treten ferner nach (100) des Olivins verlaufende Klaffrisse in B auf. Besonders charakteristisch ist, daß nach den (100)-Ebenen des Olivins auch das Eindringen der Zersetzung in diesen erfolgt, so daß dessen Reste in dieser Richtung in schmale Streifen zerlegt werden. Die Abb. 1–5 veranschaulichen diese Verhältnisse.

Abb. 2 u. 3. Vollendete homöoaxe Pseudomorphose von Bowlingit nach Olivin.

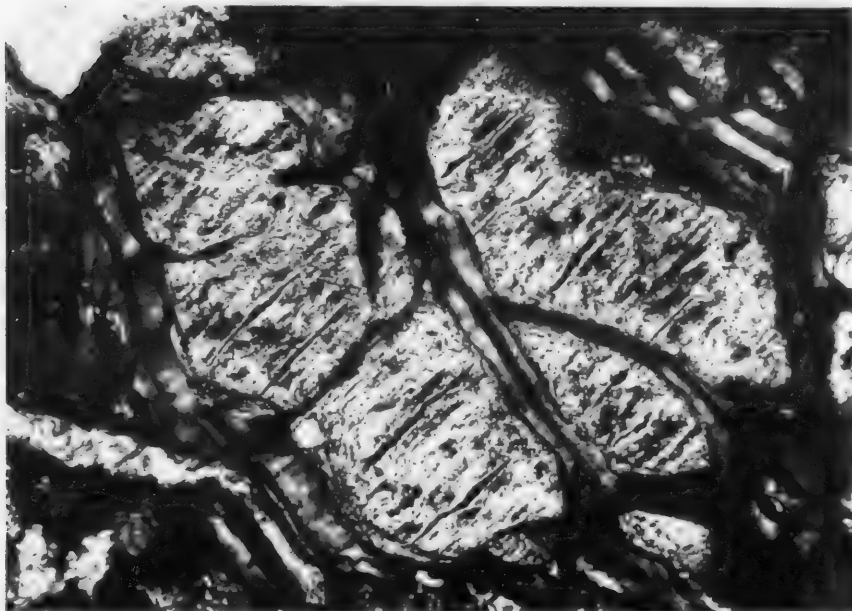


Abb. 2. + Nic. Vergrößerung 430mal. Dasselbe Objekt wie in Abb. 1, nur um  $45^\circ$  im Sinne des Uhrzeigers gedreht. Die Schnittebene ist parallel der Achsenebene von Bowlingit, d. h. für Olivin parallel (010). B. ist in Hellstellung mit Interferenzfarben bis Grün III. Ordnung und zeigt scheinbar vollkommen einheitlichen Aufbau. — Im Rahmenantigorit ist die fast isotrope, chloritische Mittellamelle deutlich erkennbar. Sie zeigt durch ihre Verwerfungen ebenso wie die Verbiegungen des Antigorits die tektonische Beanspruchung der autohydrothermalen Bildungen 1. Phase.

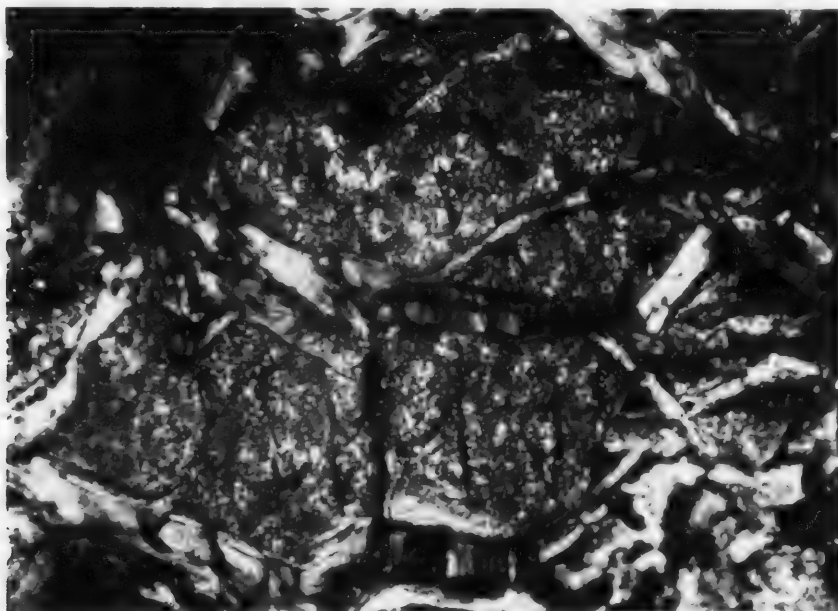


Abb. 3. + Nic. Vergrößerung 430mal. Dasselbe Objekt wie Abb. 1 u. 2, diesmal in Dunkelstellung des parallel der Blättenebene, d. h. parallel den Klaffrissen auslöschenden Bowlingits. Dabei zeigt sich der im Text auf S. 538 näher beschriebene, feinschuppig-subparallele Aufbau, indem fehl-orientierte Schüppchen nicht mit der Hauptmasse des B. gleichzeitig auslöschen. — Verbiegungen des Rahmenantigorits sind deutlich erkennbar.

Abb. 4 u. 5. Unvollendete homöoaxe Pseudomorphose von Bowlingit nach Olivin.

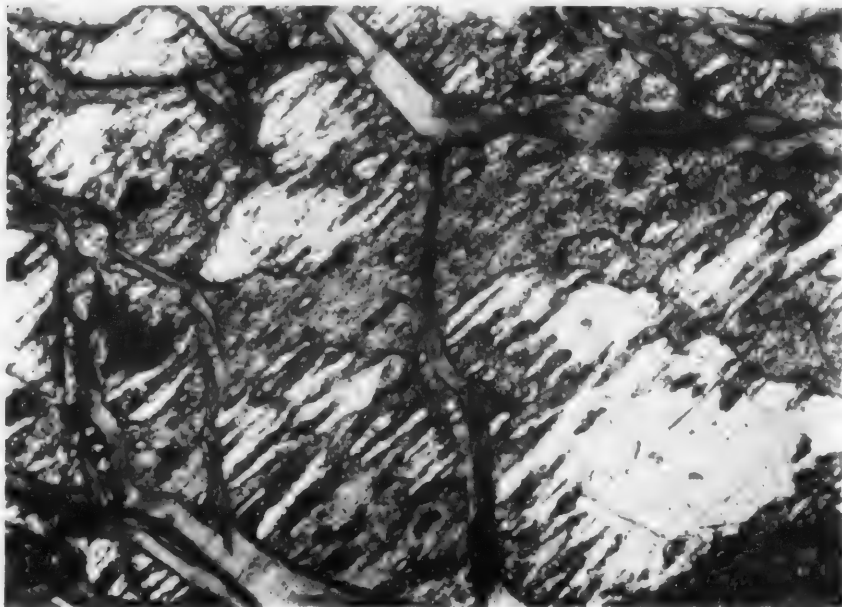


Abb. 4. + Nic. Vergrößerung 250mal. Ein am hohen Relief kenntliches einheitliches Olivinkorn der Schnittlage (010) ist von Bowlingit nur teilweise verdrängt worden, wobei letzterer auf (100) des Olivins bevorzugt vordringt, so daß die im Bilde sichtbare charakteristische Zerteilung des Olivins entstanden ist. — Im Rahmenantigorit die fast isotropen Mittellamellen (links unten) und Verbiegungen (rechts oben).

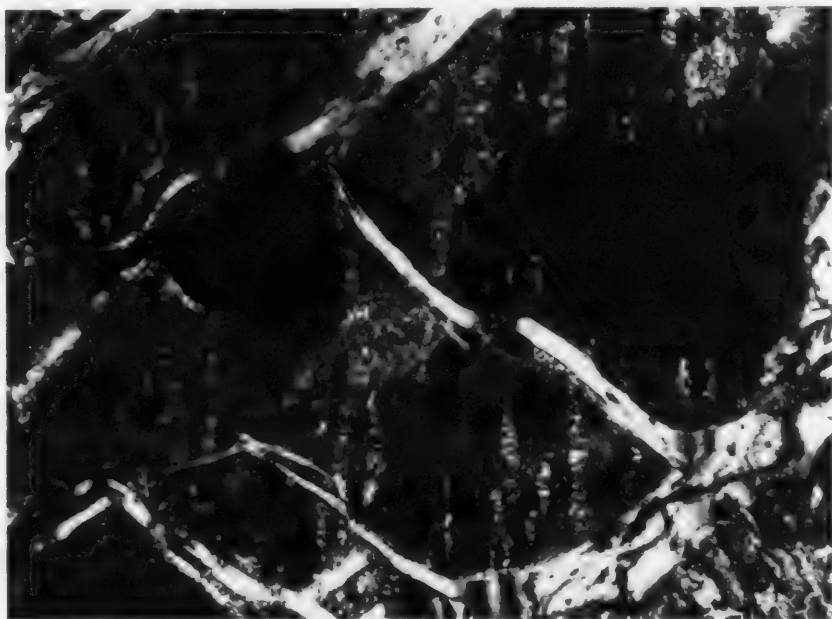


Abb. 5. + Nic. Vergrößerung 250mal. Dasselbe Objekt wie in Abb. 4, aber aus der Hellstellung im entgegengesetzten Sinne des Uhrzeigers in die Dunkelstellung des Olivins gedreht. Dabei löst die Hauptmasse des homöoaxen Bowlingits ebenfalls aus. Die schon in Abb. 3 gezeigte Fehlorientierung einzelner Schüppchen wird dabei deutlich erkennbar. — Verbiegungen im Rahmenantigorit.

c) Schnitte // (001) des Olivins. Die Doppelbrechung von B ( $\beta - \alpha$ ) ist etwa 0,020–0,025 und damit niedriger als die des Olivins ( $\gamma - \alpha$ ) = 0,036. Die Klaffrisse, die nach (100) des Olivins verlaufen, treten hier ebenso wie bei der vorigen Schnittlage auf, desgleichen auch die in Auslöschungsstellung zu beobachtende feinstschuppige Textur.

Die Lichtbrechung ließ sich am besten im Dünnschliff durch Vergleich mit Antigorit und Kanadabalsam auf  $\alpha \sim 1,540$ – $1,545$ ,  $\gamma \sim 1,570$  abschätzen. Pleochroismus ist nicht zu beobachten.

Nach diesen Eigenschaften kann es sich bei dieser Neubildung nur um *Bowlingit* handeln, obwohl dessen optische Orientierung zu Olivin bei A. N. WINCHELL [7] scheinbar abweichend<sup>1</sup> von der vorstehenden und die Lichtbrechung mit  $N_m = 1,6$ , also wesentlich höher, angegeben wird. Die hier gefundene und durch das Auftreten geeigneter Teilkörner nicht schwierig zu ermittelnde Orientierung der offensichtlich blättrigen Substanz mit der zu ihrer I. M. L. sicher senkrechten Blättchenebene // (100) des Olivins ist die gleiche wie sie auch bei gesetzmäßiger Verwachsung anderer blättriger Mineralien mit Olivin, auch bei Iddingsit (vgl. nachstehend unter Ziffer 5), auftritt.

S. CAILLÈRE [8] gibt für die von ihr analysierten *Bowlingite* die Lichtbrechung mit  $\alpha = 1,54$ ,  $\gamma = 1,55$  an und gelangt zu der Formel:  $5 \text{ SiO}_2 \cdot (\text{Al, Fe})_2\text{O}_3 \cdot 5 (\text{Fe, Ca, Mg})\text{O} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ . Ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{CaO}$ -Gehalt ist im vorliegenden Fall nicht zu erwarten.

In einigen Fällen wurde bei unseren Schliffen die Bildung von *Bowlingit* aus *Villarsit* beobachtet; im allgemeinen scheint er sich aber direkt aus Olivin zu bilden, wobei die Güte der Parallelverwachsung und die mehr oder minder starke subparallele Entwicklung wohl im wesentlichen von der wechselnden Zersetzungsgeschwindigkeit abhängen wird.

#### 4. *Xylotil*.

Eine dritte Art der Zersetzung bildet ebenfalls gesetzmäßig zum Olivin orientierte Verdrängungen unter Erhaltung der Form der Teilkörner. Diese Mineralart ist pleochroitisch mit  $\gamma$  = dunkelgelbbraun,  $\alpha$  = hellgelblichbraun und hat positiven Charakter der Doppelbrechung bei sehr kleinem  $2V_\gamma \sim 0$  bis  $10^\circ$ . Dadurch ist sie sowohl von *Bowlingit* wie von dem nachfolgend als Iddingsit beschriebenen Zersetzungsprodukt leicht zu unterscheiden. Die Lichtbrechung wurde nur im Pulverpräparat mit ziemlichen Schwierigkeiten direkt ermittelt zu  $\alpha = 1,61 \pm 0,01$  und  $\gamma = 1,63 \pm 0,01$ . Im Dünnschliff erscheinen beide Werte nach Vergleich mit angrenzendem Antigorit und Olivin etwas niedriger, und zwar  $\alpha \sim 1,59$ ,  $\gamma \sim 1,61$ . Die Doppelbrechung wurde stets zu etwa 0,020 gefunden. In bezug auf Olivin ist  $a_{01} = \beta_x$ ;  $b_{01} = \alpha_x$ ;  $c_{01} = \gamma_x$ . In den Schnitten parallel (100) und (010) des Olivins erscheint das Mineral mit unruhigem rauhen Relief, in dem zwar die Richtung //  $\gamma'_x$ , d. h. //  $c_{01}$  deutlich durch eine Art Längsriefung erkennbar ist, jedoch ohne daß dies zu einer ausgesprochenen Fasertextur wird. In Schnitten parallel (001) des Olivins fehlt diese Riefung.

<sup>1</sup> Die Abb. 359 auf S. 437 bei A. N. WINCHELL [7] stellt nicht einen Schnitt nach (001), sondern nach (100) des Olivins dar. Nach dieser Korrektur stimmt die dort angegebene Orientierung des *Bowlingits* zu Olivin mit der hier gefundenen überein.

Abb. 6 u. 7. Unvollendete homöoaxe Pseudomorphose von Xylotil nach Bowlingit (bzw. nach Olivin).

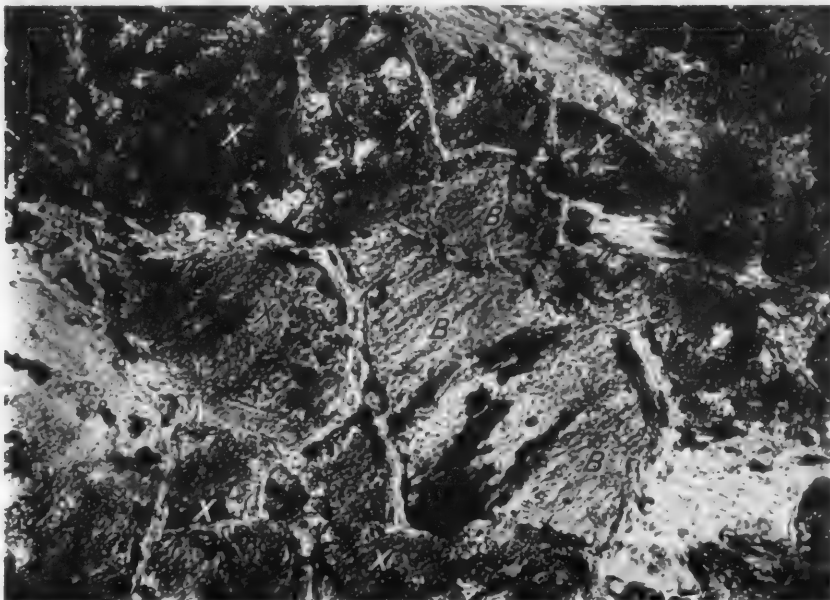


Abb. 6. Ohne Analysator. Vergrößerung 440mal. Von einem ehemaligen einheitlichen Olivinkorn ist der zentrale Teil als Bowlingit-Pseudomorphose erhalten (B), während der Rand ringsherum (mit Ausnahme der Antigoritbildung in der Südostecke des Bildes) von Xylotil (X) gebildet wird. Dieser ist an dem unruhigen, rauhen Relief und den infolge der gelblichbraunen Farbe im Bilde dunkleren Tönen erkennbar. — Im Bowlingit sekundäre jüngere Magnetitausscheidung, bevorzugt in Richtung der Klaffrisse.

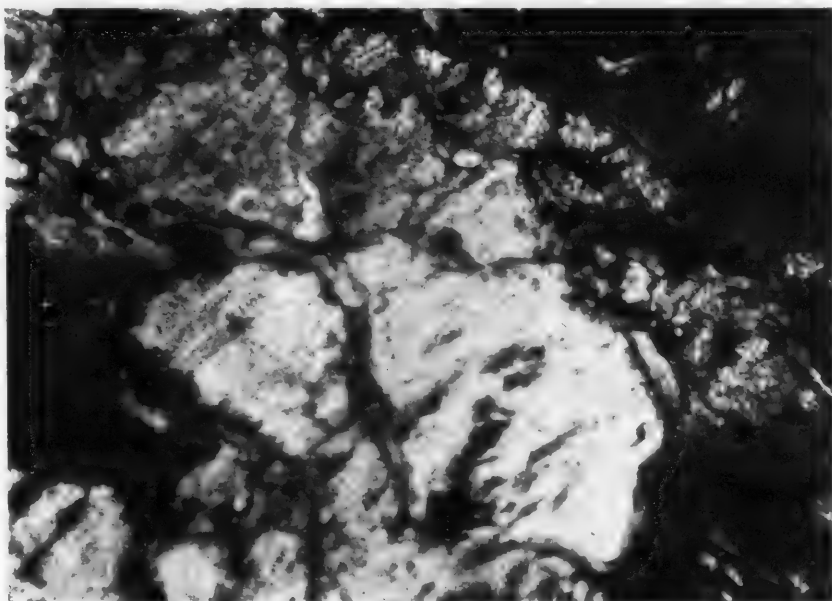


Abb. 7. + Nic. Vergrößerung 440mal. Dasselbe Objekt wie in Abb. 6, auch in gleicher Stellung. Das zentrale am hellsten erscheinende Bowlingitgebiet ist parallel der Achsenebene [d. h. parallel (010) des ehemaligen Olivins] geschnitten. Es weist höhere Interferenzfarben auf als der umgebende, schwächer doppelbrechende, mit Bowlingit homöoaxe Xylotil. Letzterer zeigt scheinbar feinstkörniges Gefüge.

Diese optischen Eigenschaften lassen das Mineral als *Xylotil* erkennen, über den gute neue optische und chemische Untersuchungen von S. CAILLÈRE vorliegen [9]. Ihre Analysen ergeben:  $7 \text{ SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4 (\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$  und für  $\alpha = 1,56$  und  $\gamma = 1,58$ . Die in unserem Falle wesentlich höhere Lichtbrechung spricht für einen viel höheren Anteil an FeO als er in den von S. CAILLÈRE analysierten 4 Proben vorlag, in denen nur 0,20–1,50% FeO neben 12–15,5% MgO enthalten waren.

Diese gesetzmäßig orientierte Neubildung von *Xylotil* kann sich als selbständiges Zersetzungsprodukt vom Rand her in frischen Olivin hineinfressen und diesen ganz oder teilweise verdrängen. Es finden sich jedoch auch randliche Ausbildungen von *Xylotil* um bereits zu *Bowlingit* umgewandelte Teilkörner. Die Abb. 6 und 7, die die charakteristischen Merkmale von *X* erkennen lassen, zeigen ein Beispiel dieser Art. Oft scheint der Übergang von *Xylotil* zu *Bowlingit* nicht scharf, sondern allmählich zu erfolgen, so daß zwischen reinem *Bowlingit* und reinem *Xylotil* aus beiden Mineralien gemischte Gebiete liegen.

### 5. *Iddingsit*.

Eine vierte, ebenfalls zum Olivin gesetzmäßig orientierte Neubildung weist auf den ersten Blick eine gewisse Ähnlichkeit mit *Xylotil* auf, da sie ebenfalls, aber noch etwas kräftiger, dunkelgelbbraun gefärbt ist; sie besitzt auch einen Pleochroismus, allerdings einen viel geringeren als *Xylotil*. Unterschiede bestehen in dem stärker körnigen und in geeigneten Schnittlagen deutlich blättrig streifigen, kräftigeren Relief, der höheren Doppelbrechung und vor allem im optischen Charakter. Das Mineral hat  $2V_\alpha \sim 50\text{--}70^\circ$  und, nach Pulverbestimmungen, eine ziemlich wechselnde mittlere Lichtbrechung von  $1,66 \pm 0,005$ . Nach Dünnschliffbeobachtungen ergab sich folgende Orientierung zum Olivin:  $a_{01} = \alpha_1$ ;  $b_{01} = \beta_1$ ;  $c_{01} = \gamma_1$ ; A.E.I. =  $(010)_{01}$ . Die Blättchenebene, zu der die I. M. L. senkrecht steht, liegt in den Pseudomorphosen  $// (100)_{01}$ ; ihr folgen auch die Klaffrisse, die seltener als bei *Bowlingit* zu beobachten sind, und die im Relief hervortretende gute Teilbarkeit (vgl. hierzu Abb. 8 und 9). In Auslöschungstellung zeigt sich ein ähnlicher, aber viel weniger ausgeprägter subparalleler Aufbau wie bei *Bowlingit*. Die Lichtbrechungswerte schwanken wohl mit der Zusammensetzung, am häufigsten ließ sich aus den Dünnschliffen schätzen  $\gamma \sim 1,67$ ;  $\beta \sim 1,66$ ;  $\alpha \sim 1,64$ ;  $\gamma - \alpha \sim 0,030$ .

Diese Kennzeichen lassen sich am besten vereinigen mit gewissen Vertretern der von C. S. ROSS und E. V. SHANNON [10] unter *Iddingsit* zusammengefaßten blättrigen Olivinpseudomorphosen, für die sich aus deren Analysen die allerdings etwas unsichere Formel  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  ergibt [vgl. HINTZE, Handbuch der Min. Ergänzungsab. (1938) S. 219–232]. Die von 1,65–1,75 wechselnde mittlere Lichtbrechung der von ROSS und SHANNON untersuchten *Iddingsite* und die stark schwankenden Werte für  $2V_\alpha$  deuten auf starke Variabilität der chemischen Zusammensetzung hin; es läßt sich aber aus den Daten von ROSS und SHANNON kein gesetzmäßiger Zusammenhang erkennen, so daß über den Chemismus des oben beschriebenen Olivinzersetzungsproduktes vom Galgenberg keine weiteren Angaben gemacht werden können.

Im Dünnschliff wie im Pulverpräparat ist es nicht immer möglich, die zwischen *Xylotil* und *Iddingsit* unterscheidenden Kriterien eindeutig festzustellen.

Abb. 8 u. 9. Vollendete Pseudomorphose von Iddingsit nach Olivin.

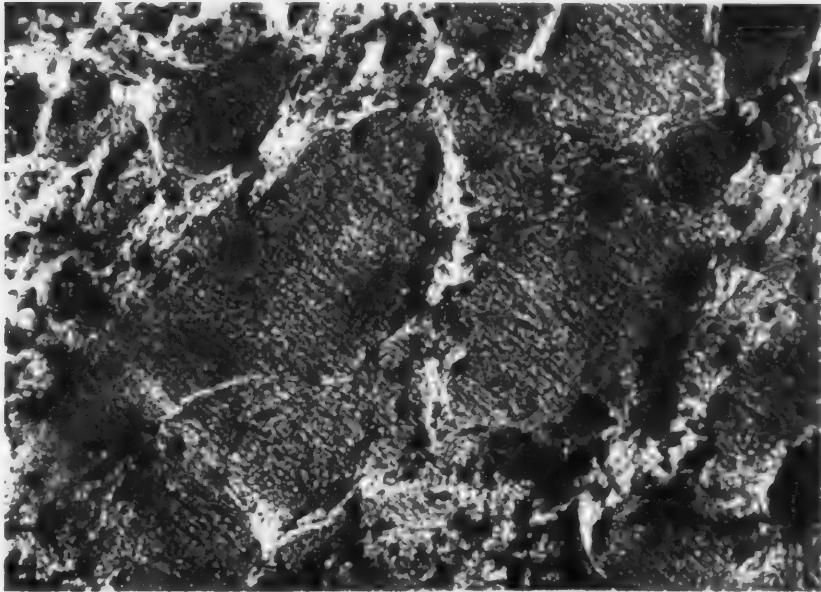


Abb. 8. Ohne Analysator. Vergrößerung 370mal. Ein Olivinkorn [Schnittlage wäre (010) gewesen] ist vollständig von homöoaxem Iddingsit verdrängt worden. Hohe Lichtbrechung bedingt kräftiges Relief, dunkelgelbbraune Farbe die dunklen Töne des Iddingsits im Bilde. Ohne deutliche Klaffrisse, aber mit guter Spaltbarkeit nach der Blättchenebene, die parallel (100) des ehemaligen Olivins verläuft.

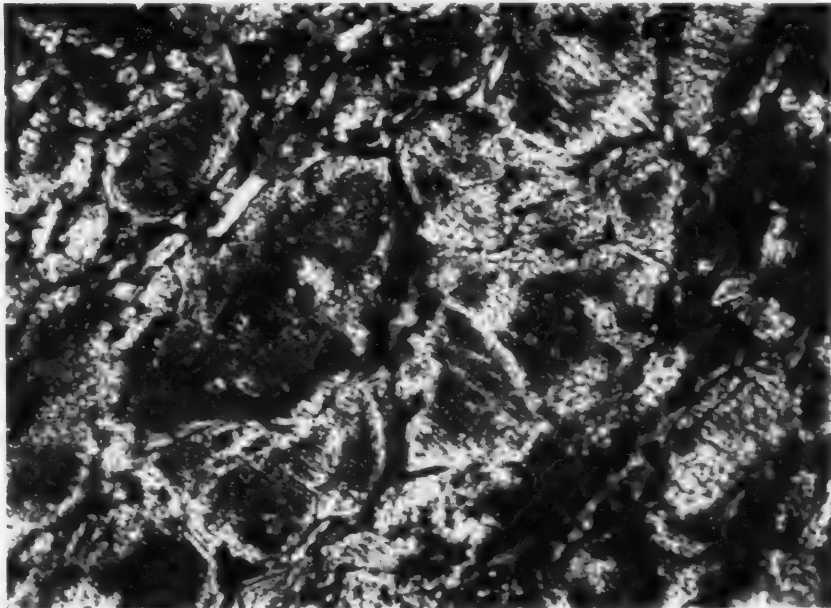


Abb. 9. + Nic. Vergrößerung 370mal. Dasselbe Objekt wie Abb. 8, auch in gleicher Stellung. Die Schnittlage ist parallel der Achsenebene des Iddingsits, der sich in Hellstellung befindet. Die hohen, zwischen Grün und Rot III. Ordnung wechselnden Interferenzfarben bedingen das fleckige Aussehen der homöoaxen Iddingsitgebiete.

Wahrscheinlich kommen, wie zwischen Bowlingit und Xylotil, so auch hier allmähliche Übergänge zwischen beiden Substanzen häufiger vor. Iddingsit kann sich sowohl aus Bowlingit wie aus Xylotil, aber auch direkt aus Olivin bilden. Bei der Verdrängung von Bowlingit, aber auch von Olivin durch Iddingsit zeigt sich in Schnitten // (100)<sub>OI</sub> oft ein dachziegelartiges Übereinandergreifen der neugebildeten Blättchen, so daß die vordringende Grenze sägeblattähnlich gezähnt erscheint. Diese Wachstumstextur bleibt auch nach vollendeter Verdrängung vielfach erhalten.

#### 6. $(\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ -Pseudomorphosen.

Diese ebenfalls braungefärbten Neubildungen unterscheiden sich von Xylotil und Iddingsit sofort dadurch, daß sie nicht mehr klar hell- oder dunkelgelbbraun durchsichtig sind, sondern im allgemeinen trüb und fast undurchsichtig erscheinen. Erst bei Anwendung des Kondensors und intensiverer Beleuchtung werden sie schmutzig braun durchsichtig. Es zeigt sich dann, daß innerhalb der einzelnen ursprünglichen Olivinkörner eine schwache, aber deutliche Doppelbrechung erhalten geblieben ist. Man erkennt, daß innerhalb eines Teilkornes im Gegensatz zu den unter 2. bis 5. beschriebenen Zersetzungsprodukten mehrere Individuen verschiedener Auslöschungsrichtungen ein neues Aggregat, aber unter Erhaltung der Form des Olivinteilkornes, bilden. Bei genügender Größe dieser Individuen läßt sich der Charakter der Doppelbrechung als einachsigt positiv bestimmen. Dieses Zersetzungsprodukt verdrängt meist vom Rande her, häufig aber auch vom Kern eines Teilkornes aus, den Iddingsit oder Xylotil, wobei sich recht häufig alle Übergänge von letzteren zu dem neuen Produkt bilden können. Außerdem finden sich in den Dünnschliffen gebietsweise angereichert noch weiter gehende Zersetzungserscheinungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sich klar durchsichtiger, nicht braun überzogener Quarz in einzelnen Individuen, nicht parallel orientiert, mit Durchschnittskorngrößen von 5–15  $\mu$  innerhalb der braunen Pseudomorphosen neu gebildet hat. Er wird dann von einem Kranz von tief dunkelbraunen trüben Resten dieses Zersetzungsproduktes umsäumt. Es finden sich alle Übergänge von der ersten zu der zweiten Ausbildungsart dieses Typus der Zersetzung.

Im Analysenpulver kann man wegen des Aggregates, aus dem die einzelnen Körner dieser Substanz aufgebaut sind, nur eine ungefähre mittlere Lichtbrechung ermitteln; diese schwankt noch dazu für die verschieden stark braun gefärbten Körner. Man kann Werte von 1,565–1,575 als die häufigsten finden. Untersucht man den getrockneten Rückstand des Analysenpulvers, der nach 4stündigem Auskochen mit etwa 20%iger HCl und nachfolgendem 5 Min. langem Auskochen mit 5%iger  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung erhalten wird, so erkennt man neben glatten, normal aussehenden Quarzkörnern auch noch eigentümliche andere, grau erscheinende Quarzaggregate. Die Oberfläche ihrer Teilkörner (von 5–10  $\mu$  Größe) sieht wie fein punktiert aus, ist offensichtlich sehr uneben und schwammig porös. Diese stellen das Gerüst der aus Brauneisen und Quarz bestehenden zuerst geschilderten Ausbildungsart dieser Pseudomorphosen dar<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Ähnliche Beobachtungen an braunen Umwandlungsprodukten von Olivin verzeichnet auch schon F. ZIRKEL, Lehrbuch der Petrographie, 2. Aufl. Bd. 1, S. 357, 1893.

Tabelle 1. Übersicht über die Beziehungen der Zersetzungsprodukte untereinander und zum Olivin.

	Olivin	Villarsit	Bowlingit	Xylofit	Iddingsit
Optische Orientierung zu den geometrischen Achsen des Olivins	$a = \gamma$ $b = a$ $c = \beta$ (001)	$\gamma$ $a$ $\beta$ (001)	$a$ $\beta$ $\gamma$ (010)	$\beta$ $a$ $\gamma$ (100)	$a$ $\beta$ $\gamma$ (010)
Achsenenebene in bezug auf Olivin					
Lichtbrechung	$a = 1,653$	bis $\sim 1,615$	1,540–1,545	1,59–1,61	$\sim 1,64$
Lichtbrechung	$\beta = 1,670$	bis $\sim 1,621$	$\sim 1,560$	—	$\sim 1,66$
Lichtbrechung	$\gamma = 1,689$	bis $\sim 1,630$	$\sim 1,570$	1,61–1,63	$\sim 1,67$
Doppelbrechung	0,036	$\sim 0,015$	0,025–0,030	$\sim 0,020$	$\sim 0,030$
Achsenwinkel	$2V_\gamma = 88-90^\circ$	$2V_\alpha = 90-74^\circ$	$2V_\alpha = 30-40^\circ$	$2V_\gamma = 0-10^\circ$	$2V_\alpha = 50-70^\circ$
Farbe	farblos	bläuglich-lichtbräunlichgelb	gelblich-grünlichgelb	gelblichbraun	dunkelgelbbraun
Pleochroismus	fehlt	fehlt	fehlt	deutlich	schwach
Chemische Zusammensetzung	$2(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	$7(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$5(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$4(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

## 7. Zusammenfassender Überblick.

Die geometrischen und optischen Beziehungen der unter 2. bis 5. beschriebenen Zersetzungsprodukte untereinander und zu Olivin sowie ihre chemische Zusammensetzung sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt worden.

Die Reihenfolge, in der diese Pseudomorphosen nach Olivin im Vorstehenden besprochen worden sind, stellt zugleich die Folge zunehmenden Zersetzungsgrades des Olivins wie aber auch des ursprünglichen Tremolitdunits innerhalb des die  $\text{MgCO}_3$ -Lagerstätte beherbergenden „Braunen Gebirges“ dar. Trotz gewisser Unsicherheiten in der chemischen Zusammensetzung der Neubildungen zeigt sich in dieser Reihenfolge eine für die sich abspielenden chemischen Vorgänge charakteristische Abnahme von  $\text{MgO}$ , eine Zunahme von  $\text{SiO}_2$  und eine immer stärker werdende Überführung des ursprünglichen  $\text{FeO}$ -Gehaltes des Olivins in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Analoge Verhältnisse ergeben sich auch bei der chemischen Untersuchung von Gesteinsproben zunehmenden Zersetzungsgrades aus dem Bereich des „Braunen Gebirges“ (Näheres bei K. SPANGENBERG und MARTHA MÜLLER [4]). Hieraus geht bereits der entscheidende Anteil der hier untersuchten Zersetzungsprodukte an der Genese der Lagerstätte deutlich hervor. Die beschriebenen Umwandlungsvorgänge und Zersetzungsprodukte treten aber nicht nur auf der  $\text{MgCO}_3$ -Lagerstätte am Galgenberg auf, sie finden sich in den wesentlichen Zügen auch bei anderen vom Verfasser untersuchten Lagerstätten des gleichen Typus wieder, so z. B. in Baumgarten südlich von

Frankenstein, auf der nur unbauwürdigen Magnesit enthaltenden Nickellagerstätte nördlich von Frankenstein und am Vinnaberg bei Krems (Bezirk Budweis). Die vergleichenden Untersuchungen der obengenannten Lagerstätten sind noch nicht abgeschlossen; es erscheint aber bereits sicher, daß die dieser Mitteilung zugrunde liegenden Beobachtungen von allgemeinerer Bedeutung für die Genesis dieses Typus überhaupt sind.

#### Literatur.

- [1] BRAUNMÜHL, H. v.: Über die Entstehung der Lagerstätten dichten Magnesits vom Typus Kraubath. Arch. Lagerst.-Forsch. (1930) H. 45. — [2] REDLICH, K. A.: Z. prakt. Geol. Bd. 42 (1934) S. 156. — [3] SPANGENBERG, K.: Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. Bd. 1 (1948) S. 529. — [4] SPANGENBERG, K. u. MARTHA MÜLLER: Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. Bd. 1 (1948) S. 547. — [5] DUFRÉNOY, A.: (a) Annales Mines Bd. 1 (1842) S. 387. — (b) Traité Mineral. Bd. 3 (1847) S. 555. — [6] BRAUNS, R.: Z. dtsch. geol. Ges. Bd. 40 (1888) S. 467. — [7] WINCHELL, A. N.: Elements of optical Mineralogy, 3. Aufl., Bd. 2, S. 437. 1933. — [8] CAILLÈRE, SIMONNE: Bull. Soc. franç. Minér. Bd. 59 (1936) S. 163. C. R. Bd. 200 (1935) S. 1463. — [9] CAILLÈRE, SIMONNE: Bull. Soc. franç. Minér. Bd. 59 (1936) S. 279. — [10] ROSS, C. S. u. E. V. SHANNON: Proc. U.S. Nat. Mus. Bd. 67 (1925) S. 1.

Professor Dr. KURT SPANGENBERG, Heidenheim a. d. Brenz, Meeboldstr. 42.

#### III. Mitteilung.

### Die hydrothermale Zersetzung des Peridotits bei der Bildung der Magnesitlagerstätte am Galgenberg bei Zobten\*.

Von

KURT SPANGENBERG und MARTHA MÜLLER, z. Z. Heidenheim.

(Eingegangen am 30. Juli 1948.)

#### Inhaltsübersicht.

1. Ausbildung einer Zersetzungszone als Träger der Lagerstätte. Unterscheidung des dabei entstehenden „Braunen Gebirges“ von dem bei lateritischer Peridotitzersetzung gebildeten „Roten Gebirge“. — 2. Ergebnisse der chemischen und mikroskopischen Untersuchung verschiedener Zersetzungsstufen. — 3. Stoffwanderungen im Gefolge der hydrothermalen Zersetzung, qualitativ aus den Analysen erkennbar; Versuch einer quantitativen Erfassung aus der Art der Olivinzersetzungsprodukte. Tremolitzersetzung liefert CaO zur Dolomitbildung. Verbleib eines erheblichen  $MgCO_3$ -Überschusses, der aus dem Bereich der Lagerstätte abgewandert ist. Unterscheidung von Typus „Kraubath I“ (ohne Zersetzungs-herd) und Typus „Kraubath II“ (mit Zersetzungs-herd). — 4. Vergleich der hydrothermalen Zersetzung mit der lateritischen Verwitterung von Peridotiten.

#### 1. Das „Braune Gebirge“, die Zersetzungszone des Peridotits.

Für die Bildung der Lagerstätten dichten Magnesits vom Typus Kraubath wird, seitdem L. FINCKH [1] auf Grund seiner Beobachtungen auf der Lagerstätte von Baumgarten (südlich von Frankenstein in Schlesien) die Anschauung von der azendenten Entstehung des Magnesits vertreten und durch die ausführliche Bearbeitung seines Schülers H. VON BRAUNMÜHL [2] durch weiteres Tatsachenmaterial unterstützt hat, ziemlich allgemein die Einwirkung von hydrothermalen  $CO_2$ -haltigen Wässern auf die Mg-reichen peridotitischen Muttergesteine als Ursache angenommen (so auch von K. A. REDLICH [3], der früher

\* Abgeschlossen im Juni 1947.

deszendente Bildungsweise vertreten hatte). Eine genaue Untersuchung der Zersetzungs Vorgänge, die bei der Einwirkung der  $\text{CO}_2$ -haltigen Wässer auf die Ultrabasite eingetreten sein müßten, wenn sich praktisch  $\text{FeO}$ -freies  $\text{MgCO}_3$  bilden soll, fehlt sowohl in mikroskopischer wie in chemischer Beziehung. Ja es ist nicht einmal auf die rein beschreibende Feststellung des Auftretens oder Fehlens solcher doch zu erwartenden Zersetzungserscheinungen genügend Rücksicht genommen worden (vgl. z. B. die bei H. VON BRAUNMÜHL [2] zusammengestellten Beschreibungen von Lagerstätten dieses Typus).

In den schlesischen Peridotitgebieten treten bauwürdige Magnesitlagerstätten am Galgenberg bei Zobten sowie bei Grochau und Baumgarten südlich von Frankenstein auf. In nicht abbauwürdigem Umfange ist Magnesit aber auch nördlich von Frankenstein im Bereich der bekannten Lagerstätte hydrosilikatischer Nickelerze zu beobachten, die durch lateritische Zersetzung des Peridotits entstanden ist. Daß die Magnesitbildung dort älter ist als diese Verwitterung, ist zwar meist richtig erkannt worden (Literatur vgl. bei VON BRAUNMÜHL [2], S. 12/13), immerhin hat es auch nicht an Stimmen gefehlt, die die Frage nach dem Verbleib des bei der lateritischen Peridotitzersetzung notwendigerweise weggeführten  $\text{MgO}$  (vgl. K. SPANGENBERG und MARTHA MÜLLER [4]) durch die Annahme einer gleichzeitigen Bildung von Magnesitlagerstätten beantwortet haben (z. B. P. KRAFT [5] und W. SCHORNSTEIN [6]). Zu dieser Annahme verleiten allerdings die Verhältnisse gerade auf den obengenannten schlesischen  $\text{MgCO}_3$ -Lagerstätten besonders leicht, da sowohl bei Grochau-Baumgarten als auch am Galgenberg bei Zobten der typische lateritische Peridotitzersatz (das sog. „Rote Gebirge“) mit der darin enthaltenen Anreicherung des Nickels auftritt. Am Galgenberg sind solche Anzeichen lateritischen Zersatzes aber nur auf ganz engbegrenztem Raume beobachtet worden, wie L. VON ZUR MÜHLEN [7] 1917 berichtet hat. Zur Zeit der Bearbeitung durch die Verfasser war davon nichts mehr zu sehen. Die Lagerstätte am Galgenberg ist aber jetzt in einer horizontalen Breite von etwa 120 m und in einer Länge von etwa 650 m stellenweise bis zu einer Teufe von 47,50 m aufgeschlossen, so daß schon aus diesem Grunde die auffälligen braunen Zersetzungserscheinungen, die in diesem ganzen Bereich beobachtet werden können, genetisch nicht mit jenen spärlichen Resten einer lateritischen Verwitterungsdecke in Zusammenhang gebracht werden können. Sie nehmen an Intensität nach der Tiefe zu auch keineswegs ab. L. VON ZUR MÜHLEN [8] hat aber in einem späteren Aufsatz das braun zersetzte Nachbargestein der Magnesitgänge — obwohl er es ganz richtig für gleichaltrig mit der  $\text{MgCO}_3$ -Bildung erkannte (S. 157) — insgesamt als „Rotes Gebirge“ bezeichnet und mit dem als lateritische Verwitterung entstandenen Zersatz für identisch gehalten. Dies war, wie gezeigt werden wird, ein Irrtum, der mit Rücksicht auf gewisse äußerliche Ähnlichkeiten sowie wegen der damals (1920) noch nicht auf so große Tiefe erschlossenen Lagerstätte verständlich erscheint.

Es handelt sich bei den erwähnten Anzeichen der Zersetzung um eine im unveränderten, grün bis dunkelgraugrün gesprenkelten Peridotit auftretende, zunächst nur fleckenweise Braunfärbung, die allmählich immer mehr um sich greift und zu einem dunkelbraungrün gefleckten, schließlich einheitlich hellgelbbraunen und, im Bereich stärkster Zersetzung, zu einem dunkelgelbbraunen, in bergfeuchtem Zustand schmutzig rotbraun aussehenden, meist noch recht

festem Gestein führt. Nur dieses „Braune Gebirge“, wie wir es zur Unterscheidung von dem als „Rotes Gebirge“ bezeichneten lateritischen Zersatz genannt haben, ist allenthalben innerhalb der Lagerstätte von einem wirren Netzwerk feinsten bis gröberer 1–10 mm dicker Magnesitaderchen, kleiner Gängchen bis zur Stärke von 10 cm und größeren, auf längere Strecken zu verfolgenden, eigentlichen Gängen von Magnesit mit Mächtigkeiten bis zu 2 m durchzogen (vgl. wertvolles Beobachtungsmaterial über Art und Umfang der  $MgCO_3$ -Ausscheidungen bei A. REIMERS [9], der auch im Mineralogischen Institut zu Breslau 1932–34 mit der mikroskopischen Untersuchung der Zersetzungs Vorgänge begann, diese aber nicht vollenden konnte). Die Ergebnisse der in den Jahren 1938–46 auf wesentlich verbreiteter Grundlage fortgesetzten mikroskopischen Untersuchung sind, soweit sie die genetisch besonders wichtigen, weil die Hauptmenge darstellenden Zersetzungsprodukte des Olivins betreffen, von K. SPANGENBERG [10] in einer gesonderten Mitteilung niedergelegt worden, auf die im nachfolgenden wiederholt zurückgegriffen werden muß.

Da durch die mikroskopische Untersuchung allein der gewünschte Einblick in den Ablauf der Zersetzungs Vorgänge noch nicht vollständig erzielt werden konnte, und da außerdem der Unterschied des „Braunen Gebirges“ von dem in mancher Hinsicht ähnlichen, aber als lateritischer Zersatz entstandenen „Roten Gebirge“ näher aufgeklärt werden sollte, wurden chemische Untersuchungen über beide Arten von Zersetzungs Vorgängen ausgeführt (vgl. M. MÜLLER [11]). Durch diese chemischen und mikroskopischen Arbeiten sind wir nunmehr in der Lage, über die Natur der Zersetzungserscheinungen, die im Zusammenhang mit der Magnesitbildung in dem „Braunen Gebirge“ der Zersetzungszone aufgetreten sind, eine Reihe von Angaben machen zu können, die für die Deutung der Genesis dieser Lagerstätte wie solcher des gleichen Typus wesentlich erscheinen.

Die an ihrer Farbe leicht erkennbare Zersetzungszone mit den bauwürdigen Teilen der Lagerstätte erstreckt sich in einem nach Nordwesten offenen flachen Bogen zunächst mit fast West-Ost-Streichen längs der südlichen und, allmählich in Ost-Nordost-Streichen übergehend, längs der südöstlichen Grenze des wahrscheinlich besonders im Norden und Westen tektonisch begrenzten kleinen Peridotitmassivs. Näheres über das unzersetzte Muttergestein, einen Tremolitdunit, ist aus der ersten Mitteilung zu ersehen [12]. Die Produkte der stärksten Zersetzung liegen am weitesten außen, nach innen, d. h. nach Nord-Nordwesten zu, nimmt der Zersetzungsgrad allmählich ab. Die Zersetzungszone weist, wie die bergbaulichen Aufschlüsse eindeutig ergeben haben, bei einer Mächtigkeit von rund 100 m ein Einfallen unter etwa  $30^\circ$  nach Südosten zu auf. In ihr wechselt lokal die Intensität der Zersetzung, indem sich stärker zersetzte Gebiete, die an intensiv dunkelbrauner Farbe erkenntlich sind, oft nur in den an Netzwerk oder Gängen von Magnesit reichsten Bezirken finden, während braungrün gefleckte Gesteine, die wenig oder gar kein Netzwerk enthalten, aber vielfach von den länger aushaltenden mächtigeren Gängen durchsetzt sind, mit den erstgenannten Gebieten anscheinend regellos abwechseln. Dieser letztere Wechsel umfaßt jedoch nur die zentralen Teile der Zersetzungszone, in denen auch die später noch kurz zu erwähnenden sauren Ganggesteine auftreten (vgl. S. 557). Nach dem Hangenden zu wird die Zersetzung, unter Abnahme

bis völligem Verschwinden der Magnesitführung, auffallend gleichmäßig und besonders intensiv, während sie nach dem Liegenden zu, wie gesagt, allmählich in den unzersetzten Tremolitdunit übergeht. Dieser Übergang ist, da die bergbaulichen Aufschlüsse aus technischen Gründen von der Seite des Liegenden aus vorgenommen wurden, gut aufgeschlossen, während die Fortsetzung der für den Bergbau nutzlosen Zone stärkster Zersetzung in das Hangende nicht aufgeschlossen ist, so daß über deren Übergang zu unzersetztem Gestein nichts ausgesagt werden kann<sup>1</sup>.

Die zur chemischen Untersuchung gelangten 4 Proben stellen eine Reihe mit zunehmendem Zersetzungsgrad dar, wie er sich teils schon aus der äußeren Beschaffenheit, im übrigen aber eindeutig auf Grund der mikroskopischen Untersuchung (vgl. [10]) erkennen ließ. Der mega- und mikroskopische Vergleich mit zahlreichen anderen Proben ließ feststellen, daß es sich bei den vier analysierten Gesteinen nicht um zufällig lokal auftretende, sondern um typische und weitverbreitete frische, bzw. zersetzte Gesteine handelt.

## 2. Untersuchung verschiedener Zersetzungsstufen.

Außer den 4 Proben zunehmenden Zersetzungsgrades Z II—Z V wurde noch ein weiteres frisches Ausgangsgestein Z I analysiert, dessen Zusammensetzung schon in [12] mitgeteilt wurde. Der für dieses Gestein unter den gleichen Annahmen wie bei Z II berechnete Mineralbestand wird weiter unten (S. 551) mit aufgeführt.

a) Z II. Das Gestein stammt wie die Probe Z I vom Eva-Schacht, VII. Sohle. Beides sind möglichst frische Gesteine und bestehen aus hellolivgrünen und schwärzlichgraugrünen Gebieten, die sich fleckig und streifig nebeneinander vorfinden. Spaltflächen von einigen mm<sup>2</sup> Größe lassen sich auf Bruchflächen erkennen, doch läßt sich Olivin, dem sie angehören (vgl. [12]), durch Härtebestimmung daran nicht nachweisen. Mikroskopisch erkennt man in Z II einen normalen Vertreter des in [12] ausführlich beschriebenen Tremolitdunits mit primärem Olivin, der 9 Mol-%  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  enthält, Tremolit, opakem Chromit und sekundärem Antigorit, Chlorit, Talk, Magnetit sowie spurenweise auftretenden Neubildungen von Magnesit, hellgelblichem Villarsit und Bowlingit und sehr seltenem Xylotil (über diese Olivinzersetzungsprodukte vgl. [10]).

Die chemische Analyse ist aus Tabelle 1 zu ersehen. Wenn man aus dieser eine Berechnung des Mineralbestandes durchführen will, so müssen mehrere vereinfachende Annahmen gemacht werden:

- a) Der opake Chromit wird als eine Mischung von  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1:1$  angenommen,
- β) der Rest des  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wird nur als in Magnetit vorliegend angesehen,
- γ) alles CaO ist als Tremolit, der neben 2,5 Mol-% des Aktinolithmoleküls auch noch 15 Mol-% des Glaukophanmoleküls enthält, anzunehmen,
- δ) alles  $\text{CO}_2$  ist als  $\text{MgCO}_3$  vorhanden,
- ε) der Chlorit ist ein Pennin mit Antigorit: Amesit = 1:1, wobei beide FeO-frei angenommen werden,

<sup>1</sup> An einer Stelle war 1944 eine Strecke bis ins „taube Hangende“ vorgetrieben. Die von dort im Dezember 1944 entnommenen Proben sind leider größtenteils in Breslau verlorengegangen.

7) der Rest von  $\text{SiO}_2$ , (Mg, Mn, Ni, Fe) O und  $\text{H}_2\text{O}$  wird, nach Abzug von 1,3%  $\text{H}_2\text{O}$ , die schon bis  $300^\circ$  allmählich abgegeben werden und daher nicht chemisch als Hydroxyd gebunden, sondern nur als adsorptiv in den feinblättrigen sekundären Mineralien und den geringen Mengen von Neubildungen festgehalten betrachtet werden, auf Olivin, Antigorit und Talk (nach Auflösung der hierfür notwendigen Gleichungen) verteilt.

Die so berechneten Werte für den Mineralbestand können natürlich keinen Anspruch auf große Genauigkeit machen, dienen aber dazu, um die notwendigen Anhaltspunkte für die Besprechung der Zersetzungs Vorgänge zu liefern. Eine volumetrische Dünnschliffanalyse führt ebenfalls nicht zu befriedigenden Ergebnissen, weil der Wechsel von Olivin und Tremolit, vor allem aber im Serpentinisierungsgrad selbst auf kleinem Raume außerordentlich groß ist<sup>1</sup>. Die erhaltenen Gew.-%-Werte sind nebenstehend zugleich auch für die in [12] aufgeführte chemische Analyse von Z I.

	Z I Gew.-%	Z II Gew.-%	
Olivin	34,9	33,5	primäre Mineralien
Tremolit	8,8	11,3	
opaker Chromit	1,6	1,1	
Antigorit	41,5	39,8	sekundäre Mineralien
Chlorit	1,3	4,9	
Talk	3,9	1,8	
Magnetit	4,4	4,9	
Magnetit	2,7	1,8	Neubildung

b) Z III. Diese Gesteinsprobe stammt vom Eva-Schacht, VII. Sohle, und stellt einen weitverbreiteten Übergangszustand zu dem eigentlichen „Braunen Gebirge“ dar. Megaskopisch ist gegenüber Z II eine deutliche schmutzig braune Färbung zu erkennen, die sich fleckenweise mit verschiedener Intensität auf die grünen und schwärzlichgrünen Farbtöne überlagert hat. Das Gestein ist noch ebenso fest und von gleichartigem Bruch wie die frischen Tremolitudinite. Der primäre und sekundäre Mineralbestand ist nach Art, Korngröße und ungefährem Mengenanteil der gleiche wie sonst. Eine Pseudomorphisierung der Hornblende durch Talk ist hier aber deutlich weitergehend vorhanden als bei dem Durchschnitt der frischen Gesteine. Dies ist, wie der Vergleich mit Z IV und Z V lehrt, wahrscheinlich bereits den zu den nachfolgenden jüngeren Neubildungen führenden Umsetzungen zu verdanken. Von solchen Neubildungen treten Karbonatadern von 0,1–0,01 mm Stärke häufiger auf als in Z I und II. Nach der Lichtbrechung  $\omega = 1,700$  handelt es sich um  $\text{MgCO}_3$ , da Dolomit (vgl. Z IV und Z V) hier stets eisenfrei und daher mit niedrigerer Lichtbrechung auftritt. — Den wesentlichsten Unterschied gegen die frischen Gesteine erkennt man an den stellenweise vollkommen, anderswo wieder nur teilweise oder noch gar nicht zersetzten, leicht gelblich gefärbten Olivinteilchen. In einigen Schliffen herrscht *Bowlingit* als Zersetzungsprodukt, in anderen Schliffen derselben zur Analyse verwendeten Gesteinsprobe dagegen Zersetzung des Olivins zu *Villarsit* vor. Ganz untergeordnet und im allgemeinen nur auf die Nachbarschaft der  $\text{MgCO}_3$ -Äderchen beschränkt, kommt auch etwas *Xylotil* vor (vgl. hierüber [10]).

Chemische Analyse des Gesteins: s. Tabelle 1. Charakteristisch ist die Abnahme von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{FeO}$ , die Zunahme von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

<sup>1</sup> So fiel der in den Dünnschliffen gemessene Anteil an Olivin in der Regel viel höher (60–70 Vol.-% im Mittel) und der Antigoritanteil dementsprechend viel niedriger aus, als er sich aus den beiden Analysen auf Grund der vielen vereinfachenden Annahmen berechnet.

c) Z IV. Diese Probe stammt aus dem Revier des Otto-Schachtes, VII. Sohle, und ist als ein sehr verbreiteter Typus des „Braunen Gebirges“ anzusehen. Megaskopisch zeigt sich eine wesentlich hellere braune Farbe als bei Z III, die nur noch selten von grünlichgrau gefleckten Resten des Ausgangsgesteins in kleinen Flecken und Streifen durchsetzt wird. In Abständen von wenigen Millimetern durchziehen zahlreiche Klüftchen in ganz unregelmäßiger Weise das Gestein und machen es verhältnismäßig brüchig, ohne daß jedoch von selbst ein leichter, stückiger Zerfall eintritt. Ein Zerschlagen mit der Hand ist nicht möglich. Auf den erwähnten Klüften finden sich bis zu maximal 0,2 mm dicke Karbonatbestege.

Mikroskopisch ist nur noch äußerst selten ein Rest von unverändertem Olivin zu finden, in der Regel ist dieser durch *Xylotil* oder durch *Iddingsit* oder durch beide zusammen in der in [10] beschriebenen Weise pseudomorphisiert worden, wodurch die braune Gesamtfarbe hervorgerufen wird. *Bowlingit* findet sich nur selten, wahrscheinlich als Rest dieses vorher verbreiteter gewesen Anfangszustandes der Olivinzersetzung. In diesen Pseudomorphosen nach Olivinteilchen können Karbonatausscheidungen auftreten, die sich lokal zu ungeordneten Aggregaten soweit vermehren können, daß sie einzelne Teilkörner des Olivins voll ausfüllen. In Gebieten solcher starker Karbonatbildung tritt, ebenso lokal wie diese, auch die Pseudomorphisierung der Olivinteilchen durch (*Quarz + Brauneisen*) in der in [10] beschriebenen Weise auf. Die recht zahlreichen feinen, das Gestein durchtrümmenden Karbonatadern enthalten ein Karbonat mit  $\omega = 1,680$ , d. h. also FeO-freien Dolomit; stellenweise enthalten sie fein- bis grobkörnige Quarzausscheidungen ( $5 - 30 \mu$ ), die streckenweise die Äderchen auch allein ausfüllen. Auch sphärolithische oder unregelmäßige, feinstfaserige Chalzedonaggregate kommen vor. Die  $\text{SiO}_2$ -Ausscheidungen sind aber im ganzen gegenüber dem Dolomitanteil der Adern selten. Der sekundäre Magnetitstaub ist weitgehend in  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  umgewandelt, das primäre opake Chromerz ist dagegen unverändert geblieben, wie die freundlicherweise von Herrn Dr. G. HORNINGER durchgeführte erzmikroskopische Messung der Reflexionsintensität ergab. Tremolit ist infolge der hydrothermalen Einwirkungen stark durch Talk pseudomorphisiert, dagegen sind Antigorit und Chlorit von der Zersetzung nicht betroffen worden. Die ganze Textur und Struktur des Ausgangsgesteins ist unverändert erhalten geblieben.

Die chemische Analyse (vgl. Tabelle 1) zeigt gegenüber Z III eine deutliche, gegen Z II eine geringe Zunahme von  $\text{SiO}_2$ . Eindeutig ist die Abnahme von FeO bis auf einen kleinen Rest, der in den nicht zersetzten Mineralien enthalten ist; dafür ist bei  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eine entsprechende Zunahme vorhanden. Auffällig ist auch die fast verdoppelte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Menge. MgO hat stark ab-, CaO dagegen wesentlich zugenommen. Aus einer Teilanalyse mit heißer 10%iger HCl wurde bestimmt, daß praktisch alles Karbonat als Dolomit vorliegt, und daß 1,11% CaO noch in unzersetztem Tremolit gebunden geblieben sind.

d) Z V. Diese einem ebenfalls sehr verbreiteten Typus von „Braunem Gebirge“ entsprechende Probe stammt aus einem Gebiet intensiver Magnesit-ausscheidungen in Netzwerk und kleinen Gängen vom Eva-Schacht, VII. Sohle. Das Handstück wurde in 10 cm Abstand von einem etwa 0,40 m mächtigen Magnesitgang entnommen. Die Färbung des lufttrockenen Gesteins ist noch gleichmäßiger hellbraun als bei Z IV. Kluftbeläge von Karbonat sind seltener, dagegen ziehen sich von dem  $\text{MgCO}_3$ -Gang her einzelne 1–2 mm dicke Magnesit-

adern in das Gestein, in denen schon mit Lupe deutlich Quarzkristalle erkennbar sind. Im ganzen ist das Gestein gegenüber der Probe Z IV viel fester und im Bruch fast splittrig zu nennen.

Mikroskopisch ist kein unzersetzter Olivin mehr zu erkennen. *Bowlingit* fehlt, *Xylotil* und *Iddingsit* sind reichlich vorhanden, aber zurücktretend gegenüber den die Hauptmasse der Olivinzeretzungsprodukte bildenden  $(\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ -Pseudomorphosen der in [10] geschilderten Art. In den Gebieten, wo diese Zersetzung vorherrscht, sind auch zahlreiche richtungslos und wirr durcheinanderlaufende 10–25  $\mu$  dicke Äderchen mit Quarzkristallen (ohne chalzedonartige Beschaffenheit) vorhanden. Karbonat tritt manchmal gemeinschaftlich mit Quarz, häufiger aber in größeren Adern selbständig auf und besteht weit aus vorherrschend aus reinem Dolomit ( $\omega = 1,680$ ). Tremolit unterliegt deutlich einer Zersetzung zu Talk und Dolomit, wobei die verbliebenen Reste mit  $\gamma = 1,628$  chemisch unverändert geblieben sind. Sekundärer Magnetit ist völlig in Brauneisen umgewandelt worden, opaker Chromit bleibt dagegen unverändert. Antigorit und Chlorit sind ebenfalls vollkommen unangegriffen. Die ehemalige typische Textur der Antigoritrahmen und Olivinteilkörner usw. ist vollkommen erhalten geblieben.

Die chemische Analyse (Tabelle 1) weist einen sofort auffallenden hohen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt auf, wie er nach dem geschilderten mikroskopischen Befund verständlich ist.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{CaO}$ -Wert haben gegenüber Z II und III deutlich zugenommen, wenn auch nicht so viel wie bei Z IV.  $\text{MgO}$  hat gegenüber dem frischen Gestein Z II auf die Hälfte abgenommen, die Oxydation des ursprünglichen  $\text{FeO}$  zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ist wie bei Z IV vollständig bis auf einen kleinen Rest, der in den unangegriffenen Mineralien enthalten ist.

Tabelle 1.

	Z II	Z III	Z IV	Z V
$\text{SiO}_2$ . . . . .	40,46	38,15	42,64	58,73
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	1,08	1,48	2,78	2,55
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	3,39	5,29	7,20	6,85
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ . . . . .	0,37	0,36	0,35	0,35
$\text{FeO}$ . . . . .	4,34	2,94	0,45	0,39
$\text{MnO}$ . . . . .	0,11	0,10	0,10	0,13
$\text{NiO}$ . . . . .	0,31	0,30	0,34	0,25
$\text{MgO}$ . . . . .	40,23	37,33	28,00	19,04
$\text{CaO}$ . . . . .	1,37	1,00	4,10	2,26
$\text{CO}_2$ . . . . .	0,93	3,02	4,63	2,60
$\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	7,45	10,18	9,47	7,11
Summe . . . . .	100,04	100,15	100,06	100,26

### 3. Die Stoffwanderungen im Gefolge der hydrothermalen Zersetzung.

#### a) Stoffaustausch innerhalb der Zersetzungszone.

Die aus Tabelle 1 ersichtlichen relativen Zu- und Abnahmen einzelner Komponenten beim Übergang des primären Tremolitunits in das „Braune Gebirge“ können noch kein zutreffendes Bild über die gesamten und absoluten Beträge der stattfindenden Stoffverschiebungen ergeben. Dazu müssen, unter Berücksichtigung aller in Betracht zu ziehenden Faktoren, ausführlichere Rechnungen angestellt werden, wie dies in der Dissertation von M. MÜLLER [11] geschehen ist. Ermöglicht werden diese dadurch, daß als feststehend angenommen werden

kann, daß FeO zwar im Laufe der hydrothermalen Zersetzung praktisch vollkommen zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxydiert wird, aber dem Gesamtraum der Lagerstätte nicht durch Abfuhr verlorengeht. Es findet sich z. B. nur in Spuren in den Gängen und dem Netzwerk von Magnesit, sofern die Proben von Resten des „Braunen Gebirges“, die häufig darin als Verunreinigungen auftreten, freigehalten werden<sup>1</sup>. Daher kann man versuchen, durch begründete Annahmen den Anteil des zersetzten Olivins und des vorhanden gewesen Antigorits und Magnetits zu ermitteln und daraus auf die frei gewordenen Mengen von MgO und  $\text{SiO}_2$  zu schließen. Dies geht bei Z V und Z IV, wo praktisch alles FeO in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  übergeführt ist, verhältnismäßig gut, macht aber bei Z III einige Schwierigkeiten. Durch Einengen innerhalb der durch Extremwerte erhaltenen Grenzen lassen sich aber auf alle Fälle mit Sicherheit folgende Angaben machen:

A. Bei Z V ist außer der sehr beträchtlichen Wegfuhr von MgO eine erhebliche  $\text{SiO}_2$ -Zufuhr erfolgt, die nur aus anderen Teilen der Zersetzungszone stammen kann.

B. Bei Z IV ist die MgO-Abfuhr ebenfalls bedeutend,  $\text{SiO}_2$  ist aber annähernd konstant geblieben, was wahrscheinlich dadurch hervorgerufen wird, daß lokale  $\text{SiO}_2$ -Abnahme und -Zufuhr (je nach der Art der gebildeten Olivinpseudomorphosen) sich gerade die Waage halten.

C. Bei Z III ist eine Abfuhr von MgO, aber auch von  $\text{SiO}_2$  erfolgt, die erheblicher ist, als aus den Relativwerten der Bauschanalyse erwartet werden konnte. Diese kommt für die Zufuhr von  $\text{SiO}_2$  in Z V in Betracht.

#### b) Stoffbilanz bei der Olivinzersetzung.

Der Hauptanteil aller Stoffwanderungen ist durch die Olivinzersetzung bedingt, untergeordnet tragen auch Tremolit und noch weniger Magnetit dazu bei. Für die verschiedenen Arten von Olivinpseudomorphosen läßt sich folgende schematische Stoffbilanz aufstellen.

a) (Quarz + Brauneisen)-Pseudomorphosen. In 100 cm<sup>3</sup> Olivin, von denen wir der Übersichtlichkeit halber ausgehen wollen, sind bei 9 Mol-%  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  und einem Gewicht von 332,0 g enthalten: 136,1 g  $\text{SiO}_2$ , 166,6 g MgO und 29,3 g FeO, die nach Oxydation 32,6 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ergeben. Wenn die gesamte  $\text{SiO}_2$ -Menge an Ort und Stelle als Quarz ausgeschieden wird, so nimmt diese nur 51,3 cm<sup>3</sup> ein; dazu kommen noch 8,5 cm<sup>3</sup>  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  aus der vorhandenen FeO-Menge. Es fehlen also zur vollkommenen Ausfüllung des ehemaligen Olivinraumes noch rund 40 Vol.-%, die nur durch  $\text{SiO}_2$ -Zufuhr gedeckt worden sein können. Der gesamte MgO-Gehalt des Olivins ist weggeführt worden. (Dies entspricht, da in Z V diese Art der Pseudomorphosen vorherrscht, den oben unter A gemachten Angaben.)

β) Iddingsit-Pseudomorphosen. 100 cm<sup>3</sup> Olivin würden unter Erhaltung des gesamten FeO als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Anteil nur 92,6 g Iddingsit der Formel  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  (vgl. hierzu [10]) und (mit einer Dichte von 2,6) nur 35,6 cm<sup>3</sup> liefern können. Zur vollkommenen Ausfüllung des Olivinraumes muß also, um weiteren Iddingsit zu bilden, eine  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Zufuhr erfolgen. Da Eisenoxyd in  $\text{CO}_2$ -haltigen, oxydierenden Wässern kaum löslich sein wird, könnte die Zufuhr wohl nur als FeO-bikarbonat stattfinden, vielleicht über die Bildung von Bowlingit oder Xylotil als Zwischenstufe.  $\text{SiO}_2$  braucht nicht zugeführt zu werden,

<sup>1</sup> Vgl. Analysen von dichten Magnesiten bei HINTZE, Handbuch der Mineralogie I, 3, (1930), 3142—45, besonders die Analysen L—LX von griechischen Magnesiten. Die einzige dort vom Galgenberg aufgeführte Magnesitanalyse ist, wie der unerklärliche Betrag von 4,16%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beweist, leider unbrauchbar. Eine neue Analyse an mikroskopisch geprüftem Material sollte zu dieser Arbeit noch ausgeführt werden. Dies ist infolge der Räumung Breslau unterblieben.

um das ganze Olivinkorn auszufüllen, es können sogar aus dem  $\text{SiO}_2$ -Anteil des ursprünglichen Olivins (136,1 g) noch rund 30 g  $\text{SiO}_2$  weggeführt werden, die den unter  $\alpha$ ) besprochenen Pseudomorphosen für die Auffüllung des Olivinraumes zugute kommen. Rund 140 g MgO können in Lösung gehen.

$\gamma$ ) *Xylotil-Pseudomorphosen*. 100  $\text{cm}^3$  Olivin würden unter Erhaltung des gesamten FeO als  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Anteil nur 170,3 g und mit der Dichte 2,5 nur 68,1  $\text{cm}^3$  Xylotil der als Extremfall FeO-frei angenommenen Formel  $4 \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 7 \text{SiO}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  (vgl. [10]) liefern können. Auch hier müßte, wenn man nicht zur Bildung von sehr lockeren Aggregaten seine Zuflucht nehmen will, eine geringe Zufuhr von FeO bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  erfolgt sein.  $\text{SiO}_2$  würde mehr als genügend im primären Olivin vorhanden sein, um den ganzen Raum als Xylotil zu erfüllen, MgO wäre in erheblicher Menge frei geworden, da nur rund 50 g von 166,6 g vorhanden gewesenem MgO gebraucht werden.

$\delta$ ) *Bowlingit-Pseudomorphosen*. 100  $\text{cm}^3$  Olivin würden unter gleichen Voraussetzungen wie bei  $\gamma$ ) nur 150,3 g, und, mit der Dichte 2,25, nur 66,8  $\text{cm}^3$  Bowlingit der als Extremfall ebenfalls wieder FeO-frei angenommenen Formel  $5 \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  ergeben. Hier sind in der Regel so viele Klaffrisse und eine so lockere „feinschuppige“ Textur vorhanden (vgl. [10]), daß es zur Not auch ohne FeO-Zufuhr möglich wäre, den Gesamttraum des Olivins mit Bowlingit auszufüllen. MgO und  $\text{SiO}_2$  werden dabei in erheblichen Mengen in Freiheit gesetzt (ohne FeO-Zufuhr würden z. B. nur 61,5 g von 136,1 g des ursprünglich im Olivin vorhanden gewesenem  $\text{SiO}_2$  gebraucht).

$\epsilon$ ) Von *Villarsit* sind unsere Kenntnisse zu unvollkommen, so daß ähnliche Überlegungen über die bei dessen Bildung eintretenden Stoffverschiebungen hier nicht erfolgen können<sup>1</sup>.

$\eta$ ) *Einfluß metasomatischer Prozesse*. Die vorstehenden Ergebnisse stimmen bestens mit den oben unter C. (wo in Z III besonders Villarsit- und Bowlingitbildung in Betracht kommt) und unter B. (wo in Z IV neben Xylotil und Iddingsit mit  $\text{SiO}_2$ -Abfuhr auch die (Quarz-Brauneisen)-Pseudomorphosen mit ihrer  $\text{SiO}_2$ -Zufuhr vorkommen) aufgeführten Stoffwanderungen überein. Sie bestätigen also die Richtigkeit des Bildes, das wir bereits auf Grund näherer Betrachtung der Bauschanalysen von den Stoffverschiebungen innerhalb des „Braunen Gebirges“, aber auch von den dabei überschüssig werdenden Stoffen gewonnen haben.

Es ist nur schwierig zu beantworten, woher die jeweils „zugeführte“ Menge FeO stammen soll. Sie wird zwar in Wirklichkeit nicht so groß sein, wie die Rechnungen angeben, weil Klaffrisse im Iddingsit und erst recht im Bowlingit vorhanden sind, ganz abgesehen von deren feinstblättrigem Aufbau, und weil die Fasertextur von Xylotil ebenfalls gewisse Hohlräume aufweisen wird. Dies genügt aber wohl kaum, um die Differenzen in vollem Umfange zu erklären. Es ist aber ebenso schwierig, für die zahlreichen Neubildungen von Karbonatnestern und Äderchen, sowie für untergeordnete Quarzausscheidungen, wie sie besonders in Z V und IV auftreten, den notwendigen Platz zu schaffen. Erst recht muß man sich die Frage der Raumbeschaffung angesichts des größeren Netzwerks und der größeren Gänge von Magnesit vorlegen. Tektonische Ursachen kommen, vor allem bei dem Netzwerk, dabei nicht als Ausweg in Betracht. Es muß schon eine Metasomatose herangezogen werden, bei der also ganze Gesteinsanteile verdrängt werden müssen. Dabei kommen in der Hauptsache die Olivinanteile der verdrängten Bezirke zur Auflösung. Das dadurch freigewordene MgO und  $\text{SiO}_2$  erhöht nur die schon durch die Bildung der verschiedenen Olivinpseudomorphosen abwandernden Mengen dieser Oxyde. Der

<sup>1</sup> In einem Nachtrag bei der Korrektur (S. 558) wird diese Lücke ausgefüllt und zugleich in Tabelle 2 ein Überblick über die unter Annahme von Extremfällen eintretenden Stoffverschiebungen gegeben.

Betrag des in den vollständig verdrängten Teilen in Olivin, Magnetit usw. vorhanden gewesenen FeO könnte sehr wohl hinreichen, um die oben geforderten Zufuhren bei der Olivinpseudomorphisierung zu liefern. Wie bei vielen ähnlichen metasomatischen Prozessen ist hier vorläufig der Weg, den die Natur gegangen ist, nicht bis in alle Einzelheiten klar zu erkennen.

#### c) Tremolitzersetzung.

Die zu beobachtende teilweise Zersetzung der Hornblende zu Talk und Karbonat hat das für die Dolomitbildung notwendige CaO geliefert. Die Zunahme von CaO in Z IV und Z V zeigt an, daß nur im typischen „Braunen Gebirge“ die notwendigen Konzentrationsverhältnisse für eine bevorzugte Dolomitbildung vorhanden waren. Daß in gemischten Ca- und Mg-Bikarbonatlösungen unter Druck und entsprechenden Temperaturen stets Dolomit und, bei Überschuß von MgO, Magnesit (und nicht etwa Calcit + Magnesit) gebildet wird, ist schon seit langem durch experimentelle Untersuchungen bekannt (vgl. K. SPANGENBERG [13]). In analoger Weise muß die  $Al_2O_3$ -Zunahme in Z IV und Z V auf den Glaukophananteil des zersetzten Tremolits zurückgeführt werden. Da  $Al_2O_3$  als Hydroxyd in Verwitterungslösungen bei  $p_H$ -Werten, wie sie in den hier angenommenen  $CO_2$ -reichen Wässern auftreten, in gelöster Form wandern kann, wie von C. W. CORRENS [14] festgestellt wurde, wird dies auch bei hydrothermaler Zersetzung ohne Bedenken als möglich angenommen werden können.

#### d) Überschuß von $MgCO_3$ .

Bei allen Zersetzungs Vorgängen, die vorstehend besprochen wurden, ergeben sich hohe Beträge von MgO, die unter Bildung von  $MgCO_3$  in der Lagerstätte, teils auf metasomatisch geschaffenem Raum, teils in den Gängen, die vielfach zugleich Zubringerspalten für die heißen Wässer gewesen sein mögen, zur Abscheidung kamen. Daß dabei gleichzeitig ein Teil des in Freiheit gesetzten  $SiO_2$ -Überschusses mit in die bauwürdigen Magnesitmassen gelangte, ist eine unerwünschte Beigabe für diese. Sowohl bei Berücksichtigung der Volumenanteile des Magnesits aller Art in der Lagerstätte und im gesamten „Braunen Gebirge“ als auch bei Berechnung des Platzes, den eine Abscheidung des gesamten in Freiheit gesetzten MgO als  $MgCO_3$  beanspruchen müßte, kommt man zu dem Ergebnis, daß höchstens die Hälfte der möglichen Magnesitmenge im Bereich der Lagerstätte angetroffen wird.

Der sehr erhebliche Rest muß also aus diesem Raume ausgewandert sein. Er könnte demnach bei geeigneten Bedingungen aus den Lösungen auch in Magnesitgängen abgeschieden werden, ohne daß das Nachbargestein zur Lieferung des in diesen Gängen enthaltenen MgO zersetzt zu werden brauchte. Es wäre demnach sogar möglich, daß sich Magnesitgänge nicht mehr im engeren Bereich der peridotitischen Ausgangsgesteine finden. Einzelne Beispiele von ziemlich mächtigen und wegen ihrer Armut an  $SiO_2$  besonders geschätzten abbauwürdigen Magnesitgängen, die ohne begleitendes Netzwerk nicht im „Braunen Gebirge“, sondern im frischen Peridotit verlaufen, gibt es auf einigen Gruben des Baumgartener Reviers südlich von Frankenstein als Ausnahmen, die auf diese Weise ihre Erklärung finden. Ein weiteres Beispiel dieser Art ist nach unseren im Jahre 1942 begonnenen, aber noch nicht vollendeten

Untersuchungen sicher auch das bekannte Vorkommen vom Sommergraben bei Kraubath in Steiermark, nach dem K. A. REDLICH diesen Typus der Magnesitlagerstätten benannt hat.

Man kann also 2 Arten dieses Typus grundsätzlich voneinander unterscheiden: eine, bei der Zersetzungsherd und Lagerstätte nebeneinander vorhanden sind, wie z. B. am Galgenberg und bei Baumgarten-Grochau südlich von Frankenstein, und eine zweite, wie sie in Kraubath vorliegt. Hier konnte nur der schwache Beginn einer Zersetzung des dunitischen Nebengesteins von uns festgestellt werden, der in keinem Fall hinreicht, um die teilweise 3–6 m mächtigen und lang aushaltenden Magnesitgänge zu erklären. Beide Arten werden durch Übergänge miteinander verbunden sein. Vorkommen vom Typus „Kraubath II“ (wie in Schlesien) müssen dem Ursprung der hydrothermalen Wässer näherliegen als solche vom Typus „Kraubath I“, wie sie in Steiermark an diesem Orte vorkommen.

#### 4. Vergleich von hydrothermalen und lateritischer Peridotitzersetzung.

Die zur Zersetzung führenden hydrothermalen  $\text{CO}_2$ -Wässer werden von FINCKH [1] und VON BRAUNMÜHL [2] mit jüngeren, meist sauren Ganggesteinen in Beziehung gebracht, die sich, wie auf vielen Lagerstätten dieses Typus, z. B. auch in Baumgarten und auch nördlich von Frankenstein, im Bereich der Nickellagerstätte, finden. Auch am Galgenberg sind im mittleren und westlichen Teil des „Braunen Gebirges“ auf der VII. und VIII. Sohle des Otto-Schachtes solche Ganggesteine aufgeschlossen. Ihre Untersuchung ist von uns noch nicht abgeschlossen. Sie ist erschwert, weil ein großer Teil des Materials in Breslau verlorengegangen ist. A. REIMERS [9] ist geneigt, diese jüngeren Ganggesteine vom westlich benachbarten Zobten-Granit abzuleiten. Ob dies zutrifft, kann erst die genauere Untersuchung ergeben. Eine tektonische Beanspruchung, die in den bergbaulichen Aufschlüssen dieser Gesteine uns auffiel, ist mit dieser Altersstellung nur schwer zu vereinigen.

Von den damit in Zusammenhang gebrachten Thermen ist auf jeden Fall zu fordern, daß sie  $\text{CO}_2$ -reich und in der Lage waren,  $\text{FeO}$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  überzuführen. Mit letzterer Bedingung stimmt überein, daß sich nirgends jüngere sulfidische Erze in ihrem Gefolge eingestellt haben. Ihre Wirkung blieb auf die Zersetzung des Olivins und Tremolits sowie des Magnetits beschränkt, Antigorit, Chlorit, Talk und opakes Chromerz blieben unangegriffen. Eine  $\text{NiO}$ -Anreicherung erfolgte dabei nicht, und das ursprüngliche Gesteinsgefüge blieb auch bei stärkster Umbildung zu „Braunem Gebirge“ erhalten.

Im Gegensatz hierzu steht die Wirkung der lateritischen Verwitterung, wie sie auf der Nickellagerstätte von Frankenstein zu beobachten ist (vgl. [4]). Hier geht im „Roten Gebirge“ stärksten Zersetzungsgrades die ursprüngliche Gesteinsstruktur vollkommen verloren. Abgesehen von der zur Lagerstättenbildung führenden  $\text{NiO}$ -Anreicherung wird dabei im Gegensatz zur hydrothermalen Zersetzung auch Antigorit und primäres Chromerz vollkommen zersetzt, Hornblende bleibt dagegen erhalten.  $\text{SiO}_2$  wird dabei nach Möglichkeit vollkommen fortgeführt, findet sich aber im Bereich des Zersetzungsprofils manchmal lokal angereichert vor, wodurch eine Ähnlichkeit mit der Beschaffenheit

des „Braunen Gebirges“ hervorgerufen werden kann. Die für die hydrothermale, anscheinend viel langsamer erfolgende Zersetzung charakteristischen Olivinseudomorphosen treten bei der lateritischen Verwitterung nicht auf. Trotz vielfacher äußerlicher Ähnlichkeiten ist also sowohl mikroskopisch wie chemisch ein charakteristischer Unterschied zwischen beiden Zersetzungsprodukten eindeutig feststellbar.

*Nachtrag bei der Korrektur:* Aus Abschnitt 3 war zu ersehen, daß die Stoffbilanz bei der Olivinzersetzung von ausschlaggebender Bedeutung für die Genesis der Lagerstätte und für die mineralogische und chemische Zusammensetzung des „Braunen Gebirges“ ist. Hinsichtlich der Vorgänge bei der Villarsitbildung konnten dort aber noch keine Angaben gemacht werden, weil uns damals keine Dichteangabe für dieses Zersetzungsprodukt bekannt war. Nachdem wir aber inzwischen nach HINTZE<sup>1</sup> für die Dichte von Villarsit den Wert 2,978 annehmen konnten, lassen sich jetzt für alle Olivinseudomorphosen mit Ausnahme der (Quarz + Brauneisen)-Aggregate die bei ihrer Bildung auftretenden Stoffwanderungen quantitativ angeben. Mit Rücksicht auf die durch die Untersuchung anderer gleichartiger  $\text{MgCO}_3$ -Lagerstätten erkannte grundsätzliche Bedeutung der Olivinzersetzung erschien es daher erwünscht, eine Ergänzung der bisher auf S. 554 gegebenen Stoffbilanz vorzunehmen.

Die Zusammenstellung in der nachfolgenden Tabelle 2 wird hierüber am leichtesten Aufschluß geben. Es ist für die lückenlose Ausfüllung von  $100 \text{ cm}^3$  durch Olivin oder eines seiner Zersetzungsprodukte jeweils der Anteil der am Aufbau beteiligten Oxyde berechnet worden. Dabei wurde für Villarsit dasselbe Molverhältnis  $\text{MgO}:\text{FeO}$  (9 Mol-%  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) wie im Olivin angenommen, obwohl wahrscheinlich ein Teil des  $\text{FeO}$  bereits zu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oxydiert worden ist. Andererseits wurde für Bowlingit und Xylotil (wie schon auf S. 555) vollkommen  $\text{FeO}$ -freie Substanz zugrunde gelegt, obwohl dieser Extremfall wahrscheinlich nicht den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Die durch diese Vereinfachungen bedingten Abweichungen von den berechneten Zahlenwerten sind in Tabelle 2 durch  $\geq$  Zeichen kenntlich gemacht worden. Auch die für Iddingsit ange-

Tabelle 2.

Zusammensetzung	Olivin $2(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ g	Villarsit $7(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ g	Bowlingit $5(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ g	Xylotil $4(\text{Mg, Fe})\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ g	Iddingsit $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ g
In $100 \text{ cm}^3$	332,0	297,8	225,0	250,0	260,0
MgO	166,6	< 132,2	< 61,8	< 48,5	23,2
FeO	29,3	> 23,3	> 0	> 0	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	(32,6)	> 0	49,0	48,0	91,8
$\text{SiO}_2$	136,1	123,7	92,1	126,4	103,6
$\text{H}_2\text{O}$	—	18,6	22,1	27,1	41,4
Abfuhr: MgO	—	> 34,4	> 104,8	> 118,1	143,4
Abfuhr: FeO	—	< 6,0	—	—	—
Abfuhr: $\text{SiO}_2$	—	12,4	44,0	9,7	32,5
Zufuhr: $\text{Fe}_2\text{O}_3$	—	—	> 16,5	> 15,5	59,3
Zufuhr: $\text{H}_2\text{O}$	—	18,6	22,1	27,1	41,4

<sup>1</sup> HINTZE: Handbuch der Mineralogie Bd. 2, S. 16.

nommene Formel, die C. S. ROSS und E. V. SHANNON<sup>1</sup> angeben, trifft sicherlich nicht für alle Glieder dieser in ihren optischen Eigenschaften sehr variablen Gruppe zu, deren Neuuntersuchung mit Rücksicht auf ihre Bedeutung als häufiges Olivinzersetzungsprodukt sehr wünschenswert wäre. Nach der relativ niedrigen Lichtbrechung (vgl. [10]) ist zu vermuten, daß in unserem Falle der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt wesentlich niedriger, bzw. der  $\text{MgO}$ - oder  $\text{SiO}_2$ -Gehalt wesentlich höher ist als der wohl nur für einen Extremfall gültigen Formel  $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SiO}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  entspricht. Alle für Iddingsit gemachten Zahlenangaben sind daher nur als ein Notbehelf anzusehen und mit diesem Vorbehalt zu betrachten.

In den letzten Horizontalreihen der Tabelle 2 sind als „Abfuhr“ die bei der Pseudomorphosierung des Olivins frei werdenden Stoffe, insbesondere  $\text{MgO}$  und  $\text{SiO}_2$ , eingetragen, desgleichen als „Zufuhr“ die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Mengen, die bei der Bildung der Zersetzungsprodukte nicht aus dem Olivin selbst entnommen worden sein können. Die Berechnung der aus den Mittelwerten des Mineralbestandes der unzersetzten Muttergesteine Z I und Z II (S. 551) für Olivin (34,2 Gew.-%) und Magnetit (4,65 Gew.-%) sich ergebenden  $\text{FeO}$ - bzw.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Mengen, die durch die mit der Olivinzersetzung parallel gehende Umwandlung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + x \text{H}_2\text{O}$  frei geworden sein müssen, läßt erkennen, daß diese, bezogen auf  $100 \text{ cm}^3 = 332,0 \text{ g}$  Olivin, mindestens 15,6 bzw. 18,3 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  liefern können. Dies würde also hinreichen, um den Fehlbetrag für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei der Bowlingit- und bei der Xylotilbildung zu decken, auch wenn von dem in Tabelle 2 angenommenen Extremfall einer lückenlosen Ausfüllung des ehemaligen Olivinraumes ausgegangen wird und die tatsächlich vorhandenen Klaffrisse unberücksichtigt bleiben. Für die  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Zufuhr bei Iddingsitbildung ist auf die obigen Angaben über die Unsicherheit von dessen chemischer Zusammensetzung sowie auf die Ausführungen unter  $\eta$  auf S. 555 zu verweisen.

#### Literatur.

- [1] FINCKH, L.: Jb. Preuß. Geol. Landesanst. Bd. 42 (1921) S. 825. — [2] BRAUNMÜHL, H. v.: Arch. Lagerst.-Forsch. (1930) H. 45. — [3] REDLICH, K. A.: Z. prakt. Geol. Bd. 42 (1934) S. 156. — [4] SPANGENBERG, K., u. MARTHA MÜLLER: Die lateritische Zersetzung des Peridotits bei der Bildung der Nickelerzlagerstätte von Frankenstein in Schlesien, Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. Bd. 1 (1948) S. 560. — [5] KRAFT, P.: Abh. Preuß. Geol. Landesanst. N. F. (1915) H. 20. — [6] SCHORNSTEIN, W.: Abh. prakt. Geol. u. Bergwirtschaftsl. (1927) H. 9. — [7] VON ZUR MÜHLEN L.: Z. prakt. Geol. Bd. 25 (1917) S. 156. — [8] VON ZUR MÜHLEN, L.: Z. prakt. Geol. Bd. 28 (1920) S. 155. — [9] REIMERS, A.: Z. prakt. Geol. Bd. 42 (1934) S. 184. — [10] SPANGENBERG, K.: Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. Bd. 1 (1948) S. 535. — [11] MÜLLER, MARTHA: Über die Veränderungen von Peridotiten bei der Bildung der schlesischen Magnesit- und Nickelerzlagerstätten. Diss. Breslau 1941. — [12] SPANGENBERG, K.: Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. Bd. 1 (1948) S. 529. — [13] SPANGENBERG, K.: Z. Kristallogr. Bd. 52 (1913) S. 529. — [14] CORRENS, C. W.: Naturw. Bd. 28 (1940) S. 367.

<sup>1</sup> ROSS, C. S., and E. V. SHANNON: Proc. U.S. Nat. Mus., Bd. 67 (1925) Art. 7.

# Die lateritische Zersetzung des Peridotits bei der Bildung der Nickel- erzlagerstätte von Frankenstein in Schlesien\*.

Von

KURT SPANGENBERG und MARTHA MÜLLER, z. Z. Heidenheim.

(Eingegangen am 30. Juli 1948.)

## Inhaltsübersicht.

1. Die Untersuchung stellt sich zur Aufgabe, die trotz vieler Bearbeitungen der in wichtigen Punkten noch nicht geklärten Genesis dieser Lagerstätte noch fehlende mikroskopische und chemische Untersuchung eines geschlossenen Profils vom unzersetzten Gestein bis zur höchsten Zersetzungstufe, dem „Roten Gebirge“ zu liefern. — 2. Es folgen Angaben über die Art und Lage des untersuchten Profils. — 3. Die Ergebnisse der mikroskopischen und chemischen Untersuchung des Zersetzungsprofils werden ziemlich ausführlich dargestellt, um eine einwandfreie Nachprüfung der nicht von vornherein zu erwartenden Schlußfolgerungen zu ermöglichen, und weil in der Literatur über Frankenstein bisher keine solchen Angaben über die Beschaffenheit der Ni-Anreicherungszone und des „Roten Gebirges“, d. h. der Wirkungen der lateritischen Verwitterung, vorhanden sind. — 4. Als Ergebnis stellt sich heraus, daß eine ältere (karbonische) hydrothermale Zersetzung des Peridotits von einer vormiozän erfolgten lateritischen Zersetzung überlagert wurde. Das nur hierdurch ermöglichte besonders tiefe Eindringen der letzteren hat deren Produkte und damit die Lagerstätte vor einer tertiären oder diluvialen Abtragung geschützt und erklärt die für den Bergbau wichtigen Lagerungsverhältnisse. Die chemischen und mikroskopischen Unterschiede zwischen hydrothermalen und lateritischer Zersetzungsart und deren äußerlich ähnlichen Produkten, dem „Braunen Gebirge“ und dem „Roten Gebirge“, werden festgelegt.

## 1. Aufgabestellung.

Über die seit etwa 1891 durch Stollen- und Tagebaubetrieb zur Gewinnung der früher allein als Erz in Betracht kommenden Anreicherungen von *Pimelit* und *Schuchardtit* aufgeschlossene Lagerstätte ist eine umfangreiche Literatur entstanden. Zur Orientierung über die wichtigsten Anschauungen über ihre Bildungsweise, die infolge des gleichzeitigen Auftretens von Magnesit in dem zersetzten Peridotit recht verschiedenartig aufgefaßt wurde, wird auf eine vergleichende Betrachtung ihrer Entstehung mit der von Magnesitlagerstätten vom Typus Kraubath durch H. VON BRAUNMÜHL [1] verwiesen. F. BEYSCHLAG und P. KRUSCH [2] haben eine in der Tertiärzeit erfolgte „weiße Verwitterung“, nämlich die Magnesitbildung, von einer jüngeren, von ihnen als rezent angesehenen „roten“ und „grünen Verwitterung“, nämlich der lateritischen Bildung des „Roten Gebirges“ mit den in diesem besonders an der Basis auftretenden grünen Nickelhydrosilikat-Anreicherungen, unterschieden. L. FINCKH [3] hat zuerst ausdrücklich die auch hier vertretene Ansicht ausgesprochen, daß der Magnesit viel älteren, hydrothermalen Zersetzungs Vorgängen seine Entstehung verdankt. Diese sind in Zusammenhang zu bringen mit zahlreichen sauren Gängen (Pegmatiten und Oligoklasiten, besonders in der älteren Literatur über Frankenstein als sogenannte „Saccharite“ bezeichnet), die von dem benach-

\* Abgeschlossen im Juni 1947.

barten Syenitmassiv variskischen Alters abgeleitet werden<sup>1</sup>. Das Alter der lateritischen Verwitterung ist nach den von K. SPANGENBERG in den Jahren 1938 bis 1940 untersuchten Aufschlußarbeiten der Frankensteiner Nickelwerke durch an einigen Stellen angetroffene überlagernde miozäne Tone eindeutig als mindestens dem älteren Tertiär angehörig festgelegt.

Eine mikroskopische und chemische Untersuchung der Zersetzungs Vorgänge, ausgehend vom möglichst frischen Gestein und endigend beim „Roten Gebirge“, fehlt trotz der zahlreichen Bearbeitungen, die sich meist um diese Einzelheiten weniger bemüht haben als um die Vertretung ihrer Anschauungen. So sind bisher in der Literatur weder brauchbare Analysen des Muttergesteins noch des „Roten Gebirges“ vorhanden. Die Aufgabe, die chemischen Vorgänge, einerseits bei der Bildung der Magnesitlagertätten, andererseits bei der Bildung der Nickellagertätten und damit die Unterschiede des im ersten Fall als „Braunes Gebirge“, im zweiten Fall als „Rotes Gebirge“ bezeichneten Zersetzungsproduktes der peridotitischen Muttergesteine aufzuklären, wurde von M. MÜLLER [4] übernommen. Auf Grund ihrer chemischen Untersuchungen und der mikroskopischen Bearbeitung durch K. SPANGENBERG [5] und einer gemeinsamen Arbeit über die hydrothermale Zersetzung des Peridotits [6] sind die Vorgänge bei der Magnesitbildung nunmehr, wie wir glauben, recht gut bekannt. In gleicher Weise soll nun hiermit über die gemeinsamen chemischen und mikroskopischen Untersuchungen der lateritischen Peridotitzersetzung berichtet werden, wobei auf die durch die obenerwähnten Arbeiten gewonnenen Kenntnisse vielfach zurückgegriffen werden muß.

## 2. Auswahl des untersuchten Zersetzungsprofils.

Nach langjähriger Betriebspause wurde 1935 das frühere sulfidische Schmelzverfahren der Frankensteiner Nickelhütte auf das Kruppsche Rennverfahren zur Gewinnung von Nickeleisen-Luppen als Endprodukt umgestellt. Dadurch wurde im Gegensatz zur ersten Betriebsperiode, wo nur die an Nickelsilikaten angereicherten Partien (mit etwa 2—2,5% Ni im Haufwerk) gewonnen wurden, jetzt das „Rote Gebirge“ mit seinen erheblichen Vorratsmengen selbst zum Erz, sofern im Mittel 0,8% Ni und genügende Mengen Fe im Haufwerk enthalten waren. Große Tagebaufronten wurden hierzu neu angelegt und im Baggerbetrieb abgebaut. Hierdurch wurden bedeutend weiter ausgedehnte und übersichtlichere Aufschlüsse geschaffen als je zuvor vorhanden waren. An der zwischen 8 und 20 m wechselnd hohen Nordwand des neu angelegten Tagebaufeldes wurden die Proben zu den Analysen F I bis F V entnommen. Denn dort war an vielen Stellen die Grenze des stets taschenartig in den anscheinend frischen Peridotit eingreifenden „Roten Gebirges“, meist mit der typischen grünen Ni-Anreicherungszone an der Basis oder den Rändern der Taschen, gut aufgeschlossen. Leider waren die meisten dieser Profile für uns nicht zu brauchen, weil die frischesten Gebiete des anstehenden Peridotits jeweils schon mit so vielen 0,5—2 cm dicken Magnesitadern durchsetzt waren, daß eine mehr oder minder weitgehende Zersetzung zu typischem „Braunen Gebirge“ entweder zu vermuten oder bereits

<sup>1</sup> Es kommen nach neueren Beobachtungen von K. SPANGENBERG auch vielfach lamprophyrische Ganggesteine gleichen Alters im Bereich der Lagertätte vor.

megaskopisch zu erkennen war. So blieben nur wenige Stellen übrig, die der Forderung genügten, daß ein von Magnesitadern und merklicher Braunfärbung anscheinend vollkommen freier Serpentin die Basis bildete und nach dem Hangenden oder nach der Seite zunächst in die charakteristische grüne, Ni-reiche Grenzzone und dann in das typische „Rote Gebirge“ überging. Aus einem derartigen Profile wurden entnommen:

*Probe F I:* In 3 m horizontalem Abstand von einer mit etwa 45° nach West einfallenden grünen Grenzzone aus dem liegenden frischen Peridotit.

*Probe F II:* In 0,50 m horizontalem Abstand von dieser nach dem Liegenden zu scharfen Grenze, ebenfalls aus dem liegenden Peridotit.

*Probe F III:* Direkt aus den untersten Teilen der stark grün gefärbten Grenzzone.

*Probe F IV:* In 1 m Abstand (gemessen senkrecht zum Einfallen der Unterkante der grünen Grenzzone) aus den hangenden Teilen der Anreicherungszone, in 0,3 m Abstand vor deren Übergang in verhältnismäßig weiches, typisches „Rotes Gebirge“.

*Probe F V:* Im Abstand von 0,70 m von der Probe F IV aus dem hangenden „Roten Gebirge“.

Die Ni-Anreicherungszone hat im vorliegenden Falle eine Mächtigkeit von etwa 1,10–1,20 m. Derartige Ni-reiche Teile der Lagerstätte wurden in den früheren Stollenbetrieben mit vieler Mühe aufgesucht, wie aus den zahlreichen, vom Tagebaubetrieb jetzt bloßgelegten alten Stollen und versetzten Strecken hervorgeht.

Da die in Verlängerung des Profils noch weiter von der Grenzzone entfernten Teile des „Roten Gebirges“ wegen aus dem Hangenden hereingewaschener Teile der diluvialen Lehmbedeckung für unsere Untersuchung nicht mehr einwandfrei genug erschienen, wurde eine weitere *Probe F VI* aus der Mitte des in über 25 m<sup>2</sup> Fläche einheitlich erscheinenden zentralen Teiles von einer an der Süd-wand des Tagebaues in 70 m Länge und 10 m Höhe aufgeschlossenen, sehr viel größeren Tasche von „Rotem Gebirge“ entnommen.

Zwischen den Proben F I und F V wurden in dem Profil auch an drei weiteren Stellen Proben entnommen, die aber nur zur mikroskopischen Kontrolle und nicht zur gleichzeitigen chemischen Untersuchung dienten.

### *3. Ergebnisse der mikroskopischen und chemischen Untersuchung des Zersetzungsprofils.*

Um eine Kritik unserer Schlußfolgerungen zu ermöglichen, müssen die charakteristischsten Merkmale der einzelnen Proben aufgeführt werden. Diese Einzelheiten werden zugleich Einblick in die mikroskopische Beschaffenheit der grünen Ni-Anreicherungszone (*Probe F III* und *F IV*) und des „Roten Gebirges“ (*Probe F V* und *F VI*) geben, über die beide bisher keine derartigen Untersuchungen bekanntgeworden sind. Die Proben F I und F II liefern Ergebnisse, die die an dem zersetzten Peridotit der Magnesitlagerstätte vom Galgenberg bei Zobten in [5] und [6] gewonnenen Erkenntnisse an einem weiteren Beispiel und damit ihre allgemeinere Gültigkeit bestätigen.

a) *Probe F I*. Das Gestein ist ein frisch aussehender Serpentin von unregelmäßig wechselnder olivgrüner und graugrüner Farbe, zäh und fest, ohne ausgeprägte Teilbarkeit, obwohl schlechte Schieferungsflächen erkennbar sind. — *Mineralbestand*: Olivin (3–4 mm Durchmesser des Primärkorns) mit  $\gamma = 1,690 \pm 0,001$  (entsprechend  $\sim 9$  Mol-%  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), durch Antigoritadern wie üblich in Teilkörner von 0,05–0,1 mm Durchmesser zerlegt, ist im Durchschnitt von 4 Dünnschliffen mit etwa 30–40 Vol-% vorhanden. — *Opaker Chromit* (vgl. [7]), durch Messung des Reflexionsvermögens als solcher bestimmt durch Herrn Dr. G. HORNINGER<sup>1</sup>, tritt in Nestern und kleinen Knauern von 0,5–1,5 mm auf, gelegentlich auch in 2–3 mm langen schlierigen Anreicherungen. — *Bronzit* fehlte in allen Dünnschliffen von F I vollkommen (vgl. dagegen F II und III). — Als sicher sehr frühzeitige Bildungen treten 2 Arten von farblosen Hornblenden auf, die in Einzelstengeln sowie in gesetzlos gelagerten Büscheln von 1–2 mm langen, 0,1–0,2 mm dicken Nadeln idiomorph in den Olivinkörnern unregelmäßig verteilt sind. Es handelt sich um *Tremolit* ( $\gamma = 1,632 \pm 0,001$  c:  $\gamma = 17 \pm 1^\circ$ ) mit etwa 5 Mol-% Ferrokomponente und um *Anthophyllit* ( $\gamma = 1,626 \pm 0,001$ ) mit ebenfalls etwa 5 Mol-% Ferrokomponente. Beide sind zusammen mit etwa 10–15 Vol-% vorhanden, doch können sie lokal auch fast fehlen. Sie kommen sowohl allein wie zusammen vor, gelegentlich auch in Parallelverwachsungen; häufiger sind Fortwachsungen und Umrandungen von Tremolitkernen durch Anthophyllit. Die Kriterien zu einer Entscheidung darüber, ob es sich um primäre oder sehr frühzeitige sekundäre Bildungen handelt, sind hier nicht ganz so eindeutig wie z. B. bei dem Tremolitdunit vom Galgenberg bei Zobten (vgl. [7]). Die Hornblenden sind beide tektonisch beansprucht; auf Sprüngen, besonders quer zu [001], hat sich Antigorit ausgeschieden, der gleichaltrig mit dem im Olivin ist. — *Antigorit* tritt mit deutlich grünlichgelber Farbe außer als Rahmen der Olivin Fenster und in den Hornblendestengeln auch in flächigen Gebieten angereichert, dann vielfach mit zurücktretendem *Chlorit* zusammen, auf. Antigorit ist mit etwa 40 Vol-%, Chlorit mit etwa 5 Vol-% am Gestein beteiligt. Letzterer ist wie üblich auch gern als Saum um opaken Chromit zu finden. — *Magnetit* kommt im Gefolge der Serpentinisierung in 20–50  $\mu$  großen idiomorphen, meist gruppen- oder nesterweise gehäuftten Körnern vor. Feinster Magnetitstaub fehlt. — *Neubildungen*: Als noch jüngere Bildungen sind zu nennen: *Magnesit* ( $\omega = 1,700$ ) in Olivinpseudomorphosen (s. unten) und einzelnen feinen Äderchen. Weitaus die meisten aller Olivinkörner sind vom Rande her mehr oder minder weitgehend pseudomorphisiert durch *Villarsit* (mittlere Lichtbrechung zwischen 1,635 und 1,655) und *Bowlingit* (blaßgrünlich-gelb). Näheres über solche Pseudomorphosen vgl. in [5].

Die chemische Analyse (vgl. Tabelle I, S. 567) würde die durch die mikroskopische Untersuchung gefundene, immerhin schon recht weit fortgeschrittene Olivinzersetzung sicher erkennen lassen, wenn zum Vergleich die Analyse eines wirklich völlig unveränderten Gesteines verfügbar wäre. Gegenüber einem solchen vollkommen frischen Gestein wäre vermutlich eine Abnahme von MgO und FeO und eine Zunahme von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu erkennen (vgl. [6], wo ein derartiges mit F I vergleichbares Anfangsstadium der Olivinzersetzung in Probe Z III untersucht wurde).

<sup>1</sup> Herrn Dr. G. HORNINGER danken wir hierfür wie für die weiterhin angegebenen erzmikroskopischen Bestimmungen.

b) *Probe F II*. Das Gestein ist noch fest und läßt sich noch nicht wie die weiteren Proben mit der Hand zerteilen, obwohl es viele unregelmäßig verlaufende Kluftflächen aufweist. Auf diesen Klüftchen sind 0,1—1,0 mm dicke Bestege aus Quarz, Opal und Chrysotil, zum Teil mit Brauneisen und  $\text{MnO}_2$ -Dendriten, als jüngere Bildungen ausgeschieden. Die Farbe des Gesteins ist auf frischen Bruchflächen teilweise noch ähnlich graugrün wie bei F I, teilweise ist aber auch eine Verfärbung nach gelblichgrau und schwach gelblichbraun in fleckiger Verteilung als Hinweis darauf zu erkennen, daß hier schon eine Zersetzung begonnen hat. — *Mineralbestand*: Olivin ist nur noch in untergeordneter Menge frisch erhalten. Außerdem tritt, im Gegensatz zu der benachbarten Probe F I, Bronzit in wechselnden Mengen in den 3 Dünnschliffen dieses Gesteins auf ( $\gamma - \alpha = 0,011$  und  $\gamma = 1,681$ , entsprechend 8 Mol-%  $\text{FeSiO}_3$ ). Er ist stets frisch erhalten und schließt vielfach Olivin ein. Zwischen F I und F II entnommene Proben weisen ebenfalls einen durchschnittlichen Bronzitgehalt von 10 Vol.-% auf. Der harzburgitische Charakter des Muttergesteins ist also in unserem Profil verbreiteter als der rein dunitische von F I. *Opaker Chromit* kommt in gleicher Form und Menge wie in F I vor. *Anthophyllit* von gleichen Eigenschaften wie in F I ist frisch erhalten, dagegen ist *Tremolit* hier fast vollständig zu *Talk* umgewandelt. Bronzit ist gebietsweise vollständig durch *Bastit* pseudomorphisiert. *Antigorit*, *Chlorit* und *Magnetit* treten in gleicher Weise auf wie in F I. — *Jüngere Neubildungen*: Etwa 40 Vol.-% des Gesteins werden von Olivinpseudomorphosen gebildet, die nur noch selten aus *Villarsit* oder *Bowlingit*, den Anfangsstadien der Zersetzung, sondern hauptsächlich aus kräftig braungeblich gefärbtem, pleochroitischen *Xylotil* (mit  $2V_\gamma \sim 10^\circ$ ,  $\gamma = 1,605 \pm 0,003$  und  $\alpha = 1,585 \pm 0,003$ ) bestehen. In diesen Pseudomorphosen tritt auch *Magnetit* auf. *Nickelhydro-silikate* waren hier noch nicht zu finden.

Die chemische Analyse weist als auffälligsten Unterschied gegen F I eine Zunahme von  $\text{SiO}_2$  und eine sehr deutliche Vermehrung von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf, ohne daß aber FeO deswegen vermindert ist. Dies ist der Wirkung der Xylotilneubildung zu verdanken, wie sich aus einem Vergleich mit analogen Verhältnissen bei [6] S. 552 ergibt.

c) *Probe F III*. In dem mit einiger Anstrengung schon mit der Hand zu größeren, aber doch noch verhältnismäßig festen Bruchstücken zerteilbarem Gestein herrscht die hellgelbgrüne und stellenweise bläulichgrüne Farbe der typischen Ni-Anreicherungszone vor. Sie wird unterbrochen von kleinen Knötchen und Streifen von 1—2 cm breiten hellgelbbraunen Gebieten. Durch beide Anteile gehen bis zu 3 mm dicke hellblaugrüne *Pimelit*-Äderchen hindurch. Auf Teilungsflächen ist besonders in den bräunlichgelben Gebieten  $\text{MnO}_2$  in dünnen schwarzen Häutchen ausgeschieden. Ob das Gefüge des unzersetzten Gesteins noch erhalten geblieben ist oder nicht, ist megaskopisch nicht zu erkennen. In den hellgelbgrünen Gebieten ist ohne weiteres *Schuchardtit* in Blättchen von 1—1,5 mm Durchmesser zu finden.

Dünnschliffe der vorherrschend hellgelbbraunen Gebiete, die etwa der analysierten Probe entsprechen, zeigen folgenden Mineralbestand. Es sind noch die charakteristischen Formen der Olivinteilkörner mit ihren Antigoritrahmen erhalten, die Fenster sind aber ausgefüllt durch homöoaxe Pseudomorphosen von *Iddingsit* ( $\gamma = 1,625 \pm 0,003$ ,  $\alpha = 1,610 \pm 0,003$ ,  $2V_\alpha = 60$  bis  $70^\circ$ ) mit Klaffrissen und teilweisem Übergang in (Quarz + Brauneisen)-

Pseudomorphosen (vgl. [5]). Neben diesen ehemaligen Olivinegebieten gibt es noch ziemlich reichlich unzersetzte Reste von *Bronzit* inmitten einer homöoaxen, den Bronzit verdrängenden bastitartigen Neubildung. Diese kommt in verschiedenen starker Grünfärbung vor, ist bei höherer Intensität der Farbe deutlich pleochroitisch ( $\gamma$  = hellgrün,  $\alpha$  = gelblichgrün) und dann stärker doppelbrechend, wobei auch gleichzeitig  $2V_\alpha$  von etwa  $40^\circ$  bei weniger stark gefärbter Ausbildung bis auf etwa  $10^\circ$  abnimmt. Es handelt sich um *Nickelantigorit* (Nepouit) in bastitischer Ausbildung, also um das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freie Endglied der Schuchardtgruppe (vgl. [8]). Von Hornblenden wurde hier nur verhältnismäßig reichlich noch unzersetzter *Tremolit* gefunden. *Antigorit* gleicher Eigenschaften wie in F I ist außer als Rahmen in den Olivinseudomorphosen nur selten in geschlossenen Gebieten mit etwas *Chlorit* anzutreffen. Das primäre *opake Chromerz* ist unversehrt erhalten. An jüngsten Neubildungen sind außerdem vorhanden: *Schuchardtit*, in geldrollenartig aneinandergereihten Blätteraggregaten, sowohl im Gestein selbst, wie auch in Kluftausfüllungen. Im allgemeinen herrscht auf den Klüften aber *Pimelit* vor. Bisweilen sind die Pimelitklüfte von einem meist nur einseitigen Saum von nicht allzu nickelreichen *Garnierit* ( $\gamma \sim 1,60$ ,  $2V_\gamma$  fast  $= 0^\circ$ ,  $\gamma - \alpha = 0,015 - 0,020$ ) begleitet<sup>1</sup>.

Die Dünnschliffe durch die vorherrschend grünlich gefärbten, nicht analysierten Gesteinsteile weisen darauf hin, daß die Ni-Anreicherung an einer Quetschzone entstanden ist, kenntlich an den Resten von mechanisch stark beanspruchten ehemaligen Olivinkörnern, die jetzt zu Iddingsit- und (Quarz + Brauneisen)-Pseudomorphosen umgewandelt sind. Die Quetschflächen haben für die absteigenden Ni-führenden Wässer stauend gewirkt, und die mechanische Beschaffenheit des Gesteins war in diesen besonders geeignet zur Aufnahme der neugebildeten Nickelminerale. Diese bestehen auch hier aus *Schuchardtit*, *Pimelit*  $\pm$  *Garnierit*. Zwischen diesen sehr reichlich vorhandenen Neubildungen findet sich gelegentlich eine Anhäufung von zerbrochenen, aber sonst unveränderten Hornblendestengeln.

In der chemischen Analyse ist der hohe NiO-Wert ohne weiteres verständlich. MgO hat sehr stark, FeO um mehr als die Hälfte abgenommen,  $\text{SiO}_2$  ist vermehrt, was alles auf Iddingsit und Pimelit zurückzuführen ist. Der erhöhte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Betrag stammt von der reichlichen Schuchardtitbildung. Die Vermehrung des CaO ist einem höheren Tremolitgehalt des Ausgangsgesteins zu verdanken.

d) *Probe F IV*. Das Gestein ähnelt in der mechanischen Beschaffenheit der Probe F III, von der es sich durch das Vorherrschen der gelblichbraun gefärbten Gebiete und das Zurücktreten der gelblich- bis bläulichgrün gefärbten Ni-reicheren Teile unterscheidet. Gebietsweise ist in Bruch- und Oberflächenbeschaffenheit noch große Ähnlichkeit mit den frischeren Gesteinen der Proben F I und II vorhanden. Auf den zahlreichen Klüftchen treten so gut wie keine Nickelhydrosilikate auf, dafür sind dort Bestege bis zu 0,1 mm Dicke von dunkelrotbraunem  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mit  $\pm$   $\text{MnO}_2$ -Dendriten vorherrschend. Die 4 Dünnschliffe aus verschiedenen Handstücken von dieser Entnahmestelle zeigen, daß

<sup>1</sup> Das Vorkommen von *Garnierit* in Frankenstein ist bisher nicht bekannt gewesen. Sammlungsstufen mit dieser Bezeichnung sind mikroskopisch immer als Pimelit oder Schuchardtit oder Gemenge von beiden in mehr oder minder verunreinigter Form bestimmt worden (vgl. [8]).

hier noch immer die Textur des Ausgangsgesteins vollkommen erhalten geblieben ist. Es hat ein Dunit mit nur geringem Serpentinisierungsgrad vorgelegen. Dementsprechend herrschen die von *Antigorit* eingerahmten Olivin-pseudomorphosen weitaus vor. Nur ausnahmsweise werden diese von hier schmutzig olivgrün gefärbtem *Bowlingit*, in der Hauptsache aus kräftig braungelb gefärbtem, homöoaxen *Iddingsit* gebildet ( $\gamma \sim 1,645 \pm 0,003$ ). Daneben sind auch reichlich die (Quarz + Brauneisen)-Pseudomorphosen vorhanden. Die *Hornblenden*, von denen *Tremolit* weitaus vorherrscht, treten häufiger als sonst in nesterweisen Anreicherungen von mehreren Millimetern Ausdehnung auf, ohne Talk- oder Karbonatneubildung. — An jüngsten Neubildungen ist in Klüften, soweit sie mit Ni-Anreicherungen ausgefüllt sind, vorherrschend *Pimelit*  $\pm$  *Garnieritsaum*, oft in taube, aus *Opal* oder *Quarz* bestehende Adern übergehend, neben den Klüften im Gestein dagegen recht häufig *Schuchardtit* in den üblichen Blätterpaketen zu finden. Diese bestehen hier aber nur zum kleineren Teile vollkommen aus *Schuchardtit*, überwiegend ist in ihnen neben vereinzelt *Schuchardtit*blättchen ein ebenfalls *neugebildeter Chlorit* von lichtgrauen oder grauweißen Interferenzfarben vorhanden. Bemerkenswert ist noch, daß das *opake Chromerz*, das bisher unzersetzt geblieben war, in dieser Zersetzungsstufe im Reflexionsvermögen deutliche Anzeichen eines Übergangs in reinen *Magnetit* aufweist.

Die chemische Analyse hat einen immer noch sehr hohen, wenn auch viel geringeren Ni-Gehalt als F III. Das Gestein gehört, wie es auch im Profil zu erkennen war, noch zu der Anreicherungszone, die unter dem eigentlichen „Roten Gebirge“ liegt. FeO und MgO sind ebenso wie SiO<sub>2</sub> nicht viel verschieden von F III. Dagegen hat infolge der an der *Iddingsit*-bildung erkennbaren stärker fortgeschrittenen Olivinzersetzung Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugenommen. Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Abnahme ist wohl mit dem hier selteneren Auftreten von *Schuchardtit* zu erklären.

e) *Probe F V*. Das in feuchtem Zustand teilweise stark schmierige und abfärbende Gestein zerbröckelt in einzelne nußgroße Stücke, die beim Trocknen an der Luft im Zimmer von selbst weiter in Körner verschiedener Beschaffenheit von 0,5—1 cm Durchmesser zerfallen. Manche lassen sich zwischen den Fingern zu fast analysenfeinem Pulver zerreiben, andere sind fast unzerreiblich und enthalten harte, knirschende Bestandteile, weitere sind zellig-porös und ritzen Glas. Die vorherrschende Farbe aller dieser Körnerarten ist gelblichbraun bis bräunlichgelb. Das typische Rotbraun, wie es in F VI vorherrscht, tritt hier im trockenen Zustand nur untergeordnet in kleinen, etwa 0,5 mm<sup>2</sup> großen Teilgebieten der Körner auf und bildet sonst nur dünne Adern, die wie ein Bindemittel zwischen den weniger stark gefärbten Stellen verlaufen. Erst bei sorgsamer Betrachtung mit der Lupe findet man, aber auch nur selten, die typischen schwach gelblichgrünen Färbungen von *Schuchardtit* in Häutchen und winzigen Fleckchen. Wegen der heterogenen Beschaffenheit wurden 7 Dünnschliffe dieses Materials von möglichst verschiedenartigen Typen der gröberen Körner untersucht. Drei davon, die dem Typus mit weniger harten Einschlüssen angehörten, entsprechen etwa dem Analysenpulver.

Nur in einem der Schliffe ist noch an dem *Antigorit*maschenwerk die primäre Gesteinsstruktur mit Olivinpseudomorphosen, aus *Iddingsit* oder (Quarz + Brauneisen) bestehend, teilweise erkennbar. *Anthophyllit* und zurücktretender *Tremolit* sind, bis auf beginnende Talkbildung aus letzterem, unverändert

vorhanden. *Bronzit* fehlt. Es beginnt aber bereits vielfach eine Zersetzung des Rahmenantigorits in ein Aggregat von kleinsten Quarzkörnchen. In den beiden anderen Dünnschliffen kann der primäre Mineralverband auch nicht einmal in der Form der Olivinseudomorphosen wieder erkannt werden. Es herrschen hier unregelmäßig geformte, schwach doppelbrechende *Brauneisenkrusten* und -lagen, in denen als Inseln von 0,05–0,20 mm Durchmesser vor allem *Quarzaggregate*, sowie *Talknester*, manchmal noch mit Formen von Hornblende, eingeschlossen sind; zwischen den letzteren findet sich auch *Schuchardtit*. *Bronzit* hat sich zwar nur noch in verschwindenden Resten erhalten, läßt sich aber im allgemeinen an einem seiner Teilbarkeit folgenden Aderwerk von Brauneisen, zwischen dem sich ein chalzedonartiges, feines Quarzaggregat abgeschieden hat, wieder erkennen. Der bei F IV schon erwähnte *neugebildete Chlorit* ist häufig vorhanden. Der primäre *opake Chromit* ist, wie die Anschliffuntersuchungen ergaben, hier vollkommen in reinen *Magnetit* übergegangen. In den Schliffen aus den härteren Brocken hat sich demgegenüber im wesentlichen nur das Mengenverhältnis zugunsten der Quarzneubildungen verschoben.

Es wurde sowohl eine Bauschanalyse wie ein Auszug mit heißer 20%iger HCl angefertigt (vgl. Tabelle I). MgO hat wesentlich abgenommen, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> haben zugenommen, wie es nach dem mikroskopischen Befund verständlich ist. Die Zunahme von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kann nur auf Rechnung des neugebildeten Chlorits kommen. Der zunächst überraschende hohe Wert von FeO ist im Erz und in den Hornblenden vorhanden (vgl. FeO-Rest im Rückstand von dem HCl-Auszug). Träger des in HCl vollkommen löslichen Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes ist aber nicht mehr das von HCl nicht angreifbare primäre opake Chromerz, an dessen Stelle ja jetzt nur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vorliegt, sondern der neugebildete Chlorit. In HCl gelöst wurden Magnetit, Antigorit, Chlorit (in denen alles Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und NiO enthalten sein muß), ferner zwei Drittel des Tremolits (CaO), so daß nur Quarz, ein Drittel des Tremolits und Anthophyllit im Rückstand verbleiben.

Tabelle I.

	F I	F II	F III	F IV	F V		F VI	
					HCl		HCl	
SiO <sub>2</sub>	40,05	41,51	46,76	47,02	50,28	20,08	31,44	10,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,88	0,81	1,60	1,13	3,84	3,72	4,63	4,11
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,87	7,65	6,20	11,75	19,05	19,72	37,43	38,44
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,33	0,20	Spur	0,10	0,28	0,28	0,57	0,57
FeO	2,72	2,60	1,05	1,06	1,34	—	2,63	—
MnO	0,14	0,11	0,21	0,25	0,28	0,29	0,94	0,94
NiO	0,32	0,35	6,78	2,10	1,11	1,11	1,01	1,05
MgO	37,83	37,16	26,70	25,88	16,57	6,99	13,48	8,19
CaO	0,69	Spur	1,38	1,75	0,45	0,31	0,31	0,30
CO <sub>2</sub>	1,30	0,37	0,30	0,15	0,29	0,29	0,15	0,15
H <sub>2</sub> O	10,80	9,57	8,93	8,89	6,73	6,73	7,55	7,55
					Rückstand <sup>1</sup>		Rückstand <sup>1</sup>	
					40,47		27,80	
	99,93	100,33	99,91	100,08	100,22	99,99	100,14	99,94

f) *Probe F VI*. Im Gegensatz zu F V ist dieses typische „Rote Gebirge“, das in bergfeuchtem Zustand tiefbraunrot bis blutrot gefärbt ist und leicht abfärbt, nach dem Trocknen an der Luft nicht in einzelne Bruchstücke zerfallen. Es hat nur eine etwas hellere rotbraune Farbe bekommen. Mit der Hand läßt

<sup>1</sup> Im Rückstand des HCl-Auszuges befanden sich bei F V: 0,47% FeO, bei F VI: 1,82% FeO.

es sich aber leicht zerbröckeln und zwischen den Fingern in trockenem Zustand fast analysenfein ohne gröbere Rückstände zerreiben. Die Farbe des Pulvers und des Striches ist kräftig rotbraun. Von den größeren Brocken wurden 4 Dünnschliffe angefertigt, die übereinstimmend zeigten, daß in wechselnden Mengenverhältnissen zwei verschiedenartige Gebiete vorkommen. Die einen bestehen aus nesterweis auftetenden Blätterpaketen eines schwach grünlich gefärbten *Chlorits* oder aus sonst wirren Anhäufungen von *Hornblendestengeln* oder aus diesem neugebildeten Chlorit + Hornblende. In diesen inselartig erscheinenden durchsichtigen Gebieten ist Brauneisen höchstens in feinen Häutchen zwischen jenen Mineralien enthalten. Die Grundmasse, in der diese Inseln schwimmen, besteht aus *Brauneisen*, das nur bei stärkster Beleuchtung gelblichrot bis rötlichbraun durchsichtig wird und dann stellenweise eine schwache Doppelbrechung erkennen läßt. Nur bisweilen ist in kleinen Krusten und Körnergruppen auch gut kristallisiertes *Nadeleisenerz* zu erkennen.

Von der ursprünglichen Gesteinsstruktur ist nirgends mehr etwas zu erkennen. Eine nähere Untersuchung des *Chlorits* ergab, daß er innerhalb der einzelnen Nester gleichartige, untereinander aber recht verschiedenartige optische Eigenschaften aufweist:  $2V_\gamma$  von  $10-30^\circ$ ,  $\gamma-\alpha$  von  $0,006-0,012$ , wobei kleine Werte von  $2V$  mit stärkerer Doppelbrechung verbunden sind;  $\alpha = 1,575-1,585 \pm 0,003$ . Die höhere Lichtbrechung entspricht der höheren Doppelbrechung. Da sonst keine Nickelsilikate gefunden wurden und die optischen Eigenschaften des Chlorits nicht auf ein normales Glied dieser Gruppe passen, wurde angenommen, daß hierin der Träger des Ni-Gehaltes der Probe F VI zu suchen ist. Da die Anschliffuntersuchungen auch hier *Magnetit* an Stelle des *primären Chromits* ergeben haben und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  im HCl-Auszug vollkommen löslich ist, wird dieser Ni-haltige Chlorit auch das  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  aufgenommen haben. Er stellt also ein abnorm zusammengesetztes, *Ni-armes Glied der Schuchardtittfamilie* dar. — Als Hornblenden liegen sowohl *Tremolit* ( $\gamma = 1,639 \pm 0,001$ ) wie vor allem *Anthophyllit* ( $\gamma = 1,632 \pm 0,001$ ) vor (beide merkwürdigerweise mit etwas höherem FeO-Gehalt als in den Proben von der Nordwand des Tagebaues). In der Brauneisengrundmasse liegt, wie die Untersuchung des Rückstandes von der HCl-Behandlung zeigt, mindestens teilweise ein stark poröses, schwammiges Quarzaggregat als Gerüst verborgen, teilweise muß aber auch noch *SiO<sub>2</sub>-Gel* darin vorhanden sein mit allen Übergängen zu gewöhnlichem *Limonit*.

Die chemische Analyse weist gegenüber F V eine wesentliche Abnahme von  $\text{SiO}_2$  und Zunahme von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  auf, im Einklang mit dem mikroskopischen Befund. Die Zunahme von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  wird dem neugebildeten Chlorit zu verdanken sein. Man könnte sonst an die Neubildung von *Hydrargillit* denken, es wurde auch viel danach gesucht, aber ohne Erfolg. Es ist jedoch auch in bauxitischen Gesteinen nicht immer möglich, mikroskopisch *Hydrargillit* zu finden. — Die Anreicherung von  $\text{MnO}_2$  ist typisch für das „Rote Gebirge“. Der noch immer vorhandene beträchtliche FeO-Gehalt kann nur im *Magnetit* und in den Hornblenden (vor allem *Anthophyllit*) vorhanden sein. Der ebenfalls noch recht beträchtliche MgO-Wert ist teils auf die Hornblenden, teils auf den neugebildeten Chlorit zurückzuführen. — Beim HCl-Auszug sind wieder dieselben Mineralien wie bei F V gelöst worden: hier ist neben Quarz besonders viel *Anthophyllit*, aber fast überhaupt kein *Tremolit* im Rückstande verblieben.

Mit Hilfe der Ergebnisse der Bauschanalyse und des HCl-Auszuges läßt sich eine Mineralbestandsberechnung durchführen. Sie ergibt in Gew.-%: 22,1% Chlorit (aus 13,8 Amesit + 8,3 Antigorit) 21,2% *Anthophyllit*, 2,3% *Tremolit*,

2,1% Magnetit, 11,8% Quarz und Opal, 40%  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und 1,15%  $\text{MnO}_2$ . Bei der äußeren Beschaffenheit des Gesteins ist man zunächst verwundert darüber, daß noch 45% an Silikaten vorhanden sind, daneben aber nur ein verhältnismäßig geringer Anteil an Quarz und Opal. Es ist dies aber nur eines der Merkmale, die anzeigen, daß die zur Bildung des „Roten Gebirges“ führenden Verwitterungsprozesse  $\text{SiO}_2$ , so viel sie nur können, fortzuführen bestrebt sind. Daß dabei einerseits gegen hydrothermale Angriffe so widerstandsfähige Mineralien wie Antigorit vollkommen zersetzt werden, während gerade die Hornblenden vollkommen unangegriffen bleiben, ist ebenso unerwartet. Es ist dies auch als charakteristisch für die physikalisch-chemischen Wirkungen der lateritischen im Gegensatz zu der unter den heutigen klimatischen Bedingungen im Gebiet von Frankenstein wirksamen rezenten Verwitterung hervorzuheben, weil sich daraus die Unmöglichkeit der von BEYSCHLAG und KRUSCH [2] vertretenen Auffassung des „Roten Gebirges“ als einer ganz jungen Bildung ergibt.

#### 4. Überlagerung und Unterschiede zweier verschiedenartiger Zersetzungsarten im untersuchten Profil.

Als Vergleichsmaßstab für die Stoffwanderungen, die sich innerhalb des ganzen Zersetzungsprofils von Stufe zu Stufe vollzogen haben, kann man, wie es in der Arbeit von M. MÜLLER [4] geschehen ist, am besten den Gesamteisengehalt benutzen, weil wir von diesem auf Grund der vorstehend geschilderten mikroskopischen Beobachtungen am ehesten annehmen können, daß er nicht selbst an den Stoffverschiebungen beteiligt gewesen ist. Da er aber infolge des recht wechselnden primären und sekundären Mineralbestandes der Ausgangsgesteine (mit starken Schwankungen im Bronzit-, Tremolit-, Anthophyllitanteil und im Serpentinisierungsgrad) nicht als absolut konstant angesehen werden kann, und weil auch in den oberen Teilen eines lateritischen Zersetzungsprofils sich  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  anzureichern pflegt und dies durch Zuwanderung von unten her erklärt wird, darf kein allzu strenger Maßstab an die auf dieser Basis a. a. O. durchgeführten Berechnungen gelegt werden. Es ergibt sich aber wohl außerhalb der hierdurch bedingten Fehlermöglichkeiten z. B. eine im gesamten Profil zu verfolgende kontinuierliche MgO-Abnahme, die viel stärker ist, als sie aus den Werten der Tabelle I auch schon hervorgeht. Im Gegensatz zu den Werten der Bauschanalysen nimmt dann auch FeO von F I—F VI kontinuierlich ab. MnO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gehen innerhalb der Fehlergrenzen mit diesem Gesamteisengehalt parallel. — Somit könnte man meinen, daß das untersuchte Profil als Folge eines *einheitlichen Zersetzungs Vorganges*, also hier der lateritischen Zersetzung, zustande gekommen sei. Dem widerspricht aber zunächst schon das auch bei den Vergleichsrechnungen sich als nicht gleichmäßig erweisende Verhalten von  $\text{SiO}_2$  (erhebliche Zunahme nur in F III, sonst immer relative Abnahme, auch in F V, wo sich nach den Bauschanalysen eine so deutliche absolute Zunahme ergibt) und von NiO, das zunächst Konstanz in F I und F II, dann die erhebliche Anreicherung in F III und IV und schließlich in F VI eine deutliche relative Abnahme aufweist.

Daß es sich *in der Tat nicht um einen im ganzen Profil gleichartigen Zersetzungs Vorgang* handeln kann, erkennt man noch deutlicher aus der für gewisse Mineralien in dem oberen und unteren Teil des Zersetzungsprofils

verschiedenartigen Angreifbarkeit. So werden in F I—F IV Bronzit und Antigorit nicht zersetzt, in F V und VI aber zerstört. Andererseits wird Tremolit in F I—F IV größtenteils zu Talk zersetzt, in F V und F VI bleibt er erhalten. Magnesit (bzw. Dolomit) wird in F I und F II neugebildet, in F V und F VI weggeführt, ein Prozeß, der auch in der als Folge der von oben herkommenden Wässer gebildeten Ni-Anreicherungszone in F III und IV bereits stattfindet. Auch größere Magnesitadern und kleine Gänge, die ja in dem Muttergestein der Lagerstätte gelegentlich sogar reichlich auftreten, verschwinden an der Grenze zum „Roten Gebirge“ vollkommen, wie man an den vielen Beispielen in dem neuen Tagebau immer wieder verfolgen kann. Gegensätzlich ist auch die das Gefüge des Ausgangsgesteins in F I—F IV vollkommen erhaltende, in F V und F VI aber vollkommen zerstörende Art der Zersetzung. Die letztgenannten Gegensätze sind aber nicht etwa durch allmähliche Übergänge miteinander verbunden, wie es bei einer nach der Tiefe zu allmählich abklingenden Wirkung verständlich wäre. Schließlich weist auch die Nickelanreicherungszone darauf hin, daß an dieser ziemlich scharfen Grenze die Konzentrationsverhältnisse sich sprunghaft änderten und ein weiteres Vordringen der in den darüber liegenden Teilen des Profils die Zersetzung bewirkenden Verwitterungslösungen nicht mehr stattfand. Wir wissen schließlich jetzt auch, daß bei der Bildung von Magnesitlagerstätten, z. B. am Galgenberg bei Zobten, wo eine Mitwirkung lateritischer Zersetzung vollkommen ausgeschlossen ist (vgl. [6]), die gleiche Art der meist homöoaxen Olivinpseudomorphosen aus Villarsit, Bowlingit, Xylotil und (Quarz + Brauneisen)-Aggregaten auftritt (vgl. [5]), wie wir sie in ebenso typischer Form in F I und II, aber auch noch in der Ni-Anreicherungszone von F III und IV wieder gefunden haben.

*Aus allen diesen Beobachtungen ergibt sich folgende Deutung unseres Zersetzungsprofils:*

In F I—F II liegen bereits Anfangsstadien der hydrothermalen Zersetzung zu „Braunem Gebirge“ vor, die die allenthalben im Liegenden, nur nicht im „Roten Gebirge“ selbst zu findenden, wenn auch nicht bauwürdigen Magnesit-Ausscheidungen hervorgerufen hat. Diese Zersetzung hat, wie die Art der noch in F III und F IV vorgefundenen Olivinpseudomorphosen beweist, in Richtung auf die jetzige Grenzzone hin so stark zugenommen gehabt, daß dort ehemals typisches „Braunes Gebirge“ vorgelegen hat. Wahrscheinlich entsprachen daher die Gesteine, die am Ort der jetzigen Probe F V und darüber in der Tasche von „Rotem Gebirge“ ehemals vorhanden waren, einem gegenüber F III und IV noch stärkeren hydrothermalen Zersetzungsgrad zu „Braunem Gebirge“, wie wir ihn in den in [6] vom Galgenberg bei Zobten untersuchten Typen des „Braunen Gebirges“ in den Proben Z IV und Z V kennengelernt haben. Es erscheint verständlich, daß die lateritische Zersetzung in dieses bereits chemisch und mechanisch weitgehend vorbereitete Gestein viel tiefer eindringen konnte, als in benachbarte, von den hydrothermalen Einflüssen ehemals unberührt gelassene und daher auch heute noch frisch erhaltene Peridotite. Solche treten in den Serpentinrippen, die die einzelnen Teile der Lagerstätte in unregelmäßige, größere oder kleinere Vorkommen von taschenartig in diese Peridotite eingreifende „Vorratskammern“ trennen, in gut durch Steinbrüche aufgeschlossener Form in dem die Lagerstätte einschließenden

Serpentinrücken ja sogar vorherrschend auf. Nur dort, wo sich die stärkste hydrothermale Zersetzung befand, also in den in unregelmäßiger Weise an die Zubringerspaltan gebundenen Teilen der energischsten Zersetzung zu „Braunem Gebirge“, haben sich die tiefsten der heute mit „Rotem Gebirge“ ausgefüllten Taschen gebildet und erhalten.

Die *hydrosilikatische Nickelanreicherung* erfolgte bevorzugt im Übergangsgebiet zu weniger stark hydrothermal zersetztem Gestein, wie bei F III und IV in unserem Profil, weil dort noch ein höherer und leicht reaktionsfähiger Anteil von MgO aus der noch nicht so weit vorgeschrittenen Olivinzersetzung vorlag. Dieser schuf erst die Voraussetzungen für die daher zutreffend mit einer Art Zementationszone zu vergleichenden Bildungen der Ni-hydrosilikat-Mineralien. Damit wurde der Ni-Gehalt — aber zwangsläufig auch ein Teil des MgO und SiO<sub>2</sub> — in eine Form überführt, aus der er bei dem für die lateritische Zersetzungsart anzunehmenden jahreszeitlichen Wechsel von absteigenden Verwitterungslösungen und mit gelösten Stoffen, in unserem Falle vor allem MgO und SiO<sub>2</sub>, wieder aufsteigenden Wässern nicht mehr mobilisiert werden konnte (vgl. hierzu von den bekannten Arbeiten von H. HARRASSOWITZ z. B. [9]). Bemerkenswert ist, das diese im Verhältnis zu hydrothermalen Bildungen doch bei sehr niedrigen Temperaturen und wohl auch rascher verlaufenden Prozesse der Neubildung der Nickelmineralien durchaus keine kryptokristallinen oder gar amorphen Stoffe geschaffen haben, wie dies früher einmal unter Überbetonung der Gelbildung bei Verwitterungsprozessen (z. B. bei W. SCHORNSTEIN [10]) angenommen worden ist. Es handelt sich vielmehr um wohldefinierte Kristallarten, die nicht nur mikroskopische Dimensionen, wie bei Pimelit und Garnierit, erreichen, sondern bei Schuchardtit und dem neugebildeten Chlorit schuchardtitähnlicher Art sogar megaskopisch erkennbar werden (vgl. hierzu [8]).

Soweit bisher Beobachtungen vorliegen, ist wohl nirgends in Frankenstein eine Auflagerung des lateritischen „Roten Gebirges“ auf noch vollkommen frischem, nicht hydrothermal beeinflussten Muttergestein zu erkennen. Wohl aber sind, wie erwähnt, allenthalben in den guten Aufschlüssen des neuen großen Tagebaues Reste des „Braunen Gebirges“ mit Magnesitführung vorhanden. In ähnlicher Weise sind auch bei Grochau und Baumgarten, in dem Gebiet der südlich von Frankenstein auftretenden Magnesitlagertätten, verschiedentlich große Taschen von „Rotem Gebirge“ mit Nickelanreicherungen in benachbartem „Braunen Gebirge“ erhalten geblieben. Dieses zu den eingangs kurz erwähnten Schwierigkeiten bei der Deutung der Genesis der Lagertätte Anlaß gebende *Zusammenkommen der älteren hydrothermalen Zersetzung und der jüngeren lateritischen Verwitterung* ist in Schlesien wohl die entscheidende Ursache dafür, daß dort die mindestens alttertiäre Lateritdecke auf den Peridotiten überhaupt noch in dieser Mächtigkeit erhalten bleiben konnte, trotz tertiärer und vor allem diluvialer Abtragungsmöglichkeiten. So versteht man auch, warum sie auf zahlreichen anderen, zum Teil nahe benachbarten schlesischen Peridotitmassiven, die keiner hydrothermalen Zersetzung und Magnesitbildung teilhaftig geworden waren, zwar gesucht, aber nie gefunden worden sind. Daher glauben wir, daß nur dort, wo infolge der vorangehenden hydrothermalen Vorbereitung die lateritische Verwitterung in ungewöhnlich große Tiefen vordringen konnte, die heute als Lagertätte ausbeutbaren Reste der ehemals sicher verbreiteteren Laterit-

decken erhalten geblieben sind. Ähnliche Verhältnisse treten wahrscheinlich auch auf anderen Lagerstätten dieses weltweit verbreiteten Typus von Nickel-lagerstätten auf, wie manchmal bereits aus den in der Literatur enthaltenen Beschreibungen vermutet werden kann. Ziemlich sicher ist dies der Fall im Gebiet der neu aufgefundenen Nickellagerstätte gleicher Art von Krems bei Budweis [11].

Die ursächliche Verknüpfung von „Braunem Gebirge“ hydrothermalen Ursprungs mit dem durch lateritische Verwitterung entstandenen „Roten Gebirge“ hat auch zu den bisherigen *Verwechslungen beider Zersetzungsprodukte* Anlaß gegeben. Soweit nunmehr unsere jetzigen Erfahrungen reichen, ist aber auf Grund der charakteristischen Kennzeichen ihre Unterscheidung eindeutig zu bewerkstelligen. Man ersieht dies aus den vorstehend (S. 570) zusammengefaßt nebeneinander gestellten Merkmalen beider Zersetzungsarten wie auch aus dem Vergleich der mega- und mikroskopischen Beschreibung und der chemischen Beschaffenheit der Proben aus den unteren und den oberen Teilen des von uns untersuchten Profils.

#### Literatur.

- [1] BRAUNMÜHL, H. v.: Arch. Lagerst.-Forschg. (1930) H. 45. — [2] BEYSCHLAG, F., u. P. KRUSCH: Abh. Preuß. Geol. Landesanst. N. F. (1913) H. 73. — [3] FINCKH, L.: Jb. Preuß. Geol. Landesanst. Bd. 42 (1921) S. 825. — [4] MÜLLER, MARTHA: Über die Veränderung von Peridotiten bei der Bildung der schlesischen Magnesit- und Nickelerz-lagerstätten. Diss. Breslau 1941. — [5] SPANGENBERG, K.: Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. Bd. 1 (1948) S. 535. — [6] SPANGENBERG, K., u. MARTHA MÜLLER: Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. Bd. 1 (1948) S. 547. — [7] SPANGENBERG, K.: Heidelbg. Beitr. Mineral. u. Petrogr. Bd. 1 (1948) S. 529. — [8] SPANGENBERG, K.: Zbl. Min. Geol. Paläont. A (1938) S. 360. — [9] HARRASSOWITZ, H.: Z. angew. Chem. Bd. 43 (1930) S. 185. — [10] SCHORNSTEIN, W.: Abh. prakt. Geol. u. Bergwirtschaftsl. (1927) H. 9. — [11] SPANGENBERG, K.: Eine neue Lagerstätte mit hydrosilikatischem Nickelerz von Krems bei Budweis. Kurzbericht seit Oktober 1945 bei der Heidelberger Akademie der Wissenschaften niedergelegt; ausführliche Veröffentlichung in Vorbereitung.

Professor Dr. KURT SPANGENBERG, Heidenheim a. d. Brenz, Meeboldstr. 42.

Dr. MARTHA MÜLLER, Heidenheim a. d. Brenz, Robert-Koch-Str. 62.

# Ein Plagioklas-Charnockit vom Typus Akoafim und seine Stellung innerhalb der Charnockit-Serie.

Von

ARNO SCHÜLLER.

Mit 6 Textabbildungen.

(Eingegangen am 4. November 1948.)

## Inhaltsübersicht.

	Seite
A. Petrographische und geologische Charakterisierung der Charnockite . . . . .	573
B. Petrologie des Plagioklas-Charnockits vom Typus Akoafim . . . . .	573
C. Der Chemismus der Charnockite . . . . .	580
D. Zur Petrogenese der Charnockite . . . . .	582

### *A. Petrographische und geologische Charakterisierung der Charnockite.*

Von seinen Aufsammlungen aus Kamerun stellte mir Herr Prof. Dr. E. LANGE, Berlin, dieses Gestein aus der Gegend Akoafim (Südkamerun) freundlichst zur Untersuchung zur Verfügung. Es trägt die Merkmale der Charnockite, jener interessanten Gruppe körniger Gesteine, die trotz ihrer dunklen, schwarzgrauen „noritisch-gabbroiden“ Farben bis zu 95% aus Quarz und Feldspat bestehen können und deren dunkle Gemengteile durch Hypersthen charakterisiert sind. Die Charnockite nehmen in der Wissenschaftsgeschichte eine merkwürdige Stellung ein. Bei ihrer Namensgebung erklärte der Autor (HOLLAND, 1893, 1900), „that the name charnockite will never be used outside India“. Heute, und besonders im letzten Jahrzehnt, sind sie nahezu aus allen „alten Kernen“ der Kontinente beschrieben worden (Literaturverzeichnis!). Dort liegen sie als älteste, präkambrische Gesteine, seit dem Kambrium nicht mehr verfaltet, bis in große Tiefen abgetragen, in Gneisen orthogener und paragener Entstehung eingebettet. Nur selten nähern sich ihnen, wie z. B. bei Bergen und Stavanger in Norwegen, jüngere, hier kaledonische, Faltenzüge. Man kennt die Charnockit-Serie nunmehr aus Indien, Ceylon, Südwestnorwegen sowie aus Australien, Mittel- und Südafrika, Antarktis, Sibirien, Ukraine (Podolien), Finnland, Ellesmereland, Grönland, aus dem kanadischen und dem brasilianisch-südamerikanischen Kern.

### *B. Petrologie des Plagioklas-Charnockit vom Typus Akoafim.*

Das vorliegende Gestein entstammt einem ausgedehnten Charnockit-Komplex aus der Gegend von Akoafim in Südkamerun. Es ist grobkörnig, d. h. die Korngrößen liegen zwischen  $3\frac{1}{3}$  und 10 mm. Seine Farbe ist dunkel, schwarzgrau-grünlich, wie die eines Norites. Nahezu 1 cm große, dunkle, opalblaue Quarze mit fettigem, splittrigem Bruch treten als rundliche Körner hervor. Das Gestein spaltet würfelig wie Granit.

Die mikroskopische Betrachtung bestätigt die panidiomorphkörnige Struktur (Abb. 1 und 2), die man besser als xenomorphkörnig (granular) oder granitisch-

körnig (granitic) bezeichnen könnte. Diese gleichkörnige Struktur besitzen gewöhnlich die „massigen“, plutonischen Gesteine. Sie wird von allen Autoren als charakteristisch für die Charnockit-Serie hervorgehoben. In der deutschen Literatur hat sich durch eine zu wörtliche, aber nicht sinngemäße Übersetzung des von HOLLAND (1900) verwendeten französischen „granulitic“ die Ansicht verbreitet, daß die Charnockite „granulitische“ Gesteine seien (SCHEUMANN, 1922; TRÖGER, 1935). Die Granulite sind jedoch dichte, feinschiefrige und dünnplattige, weiße oder blaßrötliche Gesteine. Sie besitzen eine charakteristisch



Abb. 1. Plagioklas-Charnockit (Akoafinit), Südkamerun, Schliff 96/47, Vergr. = 42 ×, Nic +, Oligoklas mit Orthoklasstäbchen randlich zum Teil gemörtelt und undulös, weißlich Hypersthen.

hiatale Struktur, erzeugt durch „Scheibenquarze“, große, einkristallische Quarzplatten, die aus dem feinverhakten mikrokristallinen oder ultrakristalloblastischen Grund hervortreten. Auch die Mineralfazies der Granulite ist wesentlich verschieden von der charnockitischen, obwohl sie gemeinsame „trockene“ Tendenz aufweist (s. unten). HOLLAND hat in seiner ersten Arbeit über die Original-Charnockite (1893, 1900) „granulitic“ im Sinne von granular bzw. panidiomorph gebraucht, was aus dem Text und schließlich aus seiner Diskussionsbemerkung beim Vortrag von A. W. GROVES (1935) hervorgeht. HOLLAND betrachtet die nur untergeordnet vorhandenen granulitischen Gesteine, die sehr „feinkörnig wie ein dichter Quarzit aussehen“, als umgewandelte Abarten, für die kein besonderer Name gegeben wurde. Echte Granulite im Sinne der sächsisch-finnischen Definition scheinen nur ausnahmsweise auf Ceylon mit den Charnockiten vorzukommen (ADAMS, 1929).

Der *Mineralbestand* der Charnockite ist durch Feldspat, Quarz und Hypersthen gekennzeichnet. Die Feldspate zeigen kaum Idiomorphie im Sinne wohl ausgebildeter Kristallflächen, sondern sind mehr oder weniger metablastisch

(im Sinne SCHEUMANN, 1937) und gleichkörnig, indem allotriomorphkörnige Pflaster oder lappige Formen entwickelt sind. Vielfach (Abb. 1) sind die kleineren Körner von dünnen „Mörtelzonen“ umgrenzt. Die meisten Feldspate sind unverzwilligt, daher sind sie vielfach für Orthoklas gehalten worden; GROVES (1935) gibt an, daß in den Charnockiten von Uganda nur  $\frac{1}{3}$  der Plagioklase verzwilligt sei. Ein Teil zeigt entweder feine, gleichmäßige, polysynthetische Lamellen oder haarfeine Lamellen in einem einheitlichen Individuum, die man erst unter dem U-Drehtisch feststellen kann. Zur Bestimmung



Abb. 2. Plagioklas-Charnockit (Akoafimit), Südkamerun, Schliff 96/47, Vergr. =  $42\times$ , ohne Nic, Oligoklas mit Orthoklasstäbchen, hellgrau, Aggregat von Hypersthen mit anhaftendem Diopsid, Kern dunkelgrau, schwarz, Hämatit-Ilmenit, weiß: Quarztropfen.

des Anorthitgehaltes wurden auf dem U-Drehtisch 11 Individuen, davon 3 Zwillingsstöcke und 3 unverzwilligte, in bezug auf ihre Indikatrix vermessen und nach den Diagrammen von REINHARD (1931) ausgewertet. Als morphologische Bezugselemente ließen sich die Zwillingsebene (010), seltener (001) verwenden, mit Hilfe deren ein konstanter Anorthitgehalt von 27% An ermittelt wurde. Spaltrisse nach (110) und (100) ließen sich nicht exakt genug einmessen, da sie kurz und uneben waren, so daß, wie zu erwarten, scheinbar schwankende Anorthitgehalte abgelesen wurden, und zwar für (110) 22–28% und für (100) 26–30% An. Die Achsenwinkel  $-2V$  liegen meist über  $85^\circ$ . Der Feldspat ist demnach *Oligoklas*. Die langen, zahlreich wiederholten Zwillingslamellen folgen dem Albitgesetz, sie werden von kleineren kurztafeligen Querlamellen nach dem Periklingesetz geschnitten (Abb. 1).

Dem Oligoklas sind wohl in allen Fällen kurze, parallel angeordnete Stäbchen von Orthoklas in Richtung der c-Achse eingelagert. Man erkennt sie durch ihre niedrige Lichtbrechung und die gelblichen „Farbtöne“ (Abb. 2). Rein morphologisch kann man demnach diese Feldspate als Oligoklas-Antiperthite

bezeichnen (Abb. 1, 2, 3). Meist belegen diese Stäbchen die (010)-Fläche gleichmäßig dicht (Abb. 3), so daß auf den Basisflächen ihre mehr und weniger rundlichen, ungeordnet verteilten Querschnitte wie Punkte erscheinen. Gelegentlich sind sie auch in Richtung der *a*-Achse zu parallel (001) „quer-gestrichelten“ Spindelnan-einandergereiht. Ähnliche Einlagerungen beschreibt TILLEY (1937, I) im Andesin aus den Charnockiten vom Typus Enderbit und BEZBORODKO (1931) aus der Bug-Serie. Sonst findet sich kein Orthoklas anderer Form im Gestein.



Abb. 3. Plagioklas-Charnockit (Akoafimit), Südkamerun, Schliff 95/47, Vergr. = 75 ×, Nic +, Oligoklas mit Orthoklasstäbchen (dunkelgrau) und senkrecht darauf Risse mit Calcit (weiß), selten mit Prehnit? erfüllt. Horizontaler Riß, schwarz mit Ilmenit, Hämatit und Magnetkies, weiß: Quarztropfen.

Quarz bildet große, stets undulöse, gestreifte oder gefelderte Körner mit zahlreichen Scharen von Sprüngen und Rissen, auf deren Bedeutung später eingegangen wird (Abb. 4). Rutileinschlüsse sind sehr selten und fein. Tropfen von Quarz liegen in Plagioklas und zwischen den Aggregaten der dunklen Mineralien.

Als dunkles Mineral herrscht körniger Hypersthen. Die negative spitze Bisektrix steht senkrecht (100), Achsenebene // (010), 2 V — 60°; seidig-graue, niedrige Polarisationsfarben zwischen gekreuzten Nicols charakterisieren

diesen Orthopyroxen und unterscheiden ihn unter Umständen von ähnlichem Diopsid. Der Pleochroismus ist schwach mit

$\gamma$  = blaßgelblich-rötlich;

$\alpha = \beta$  = blaßgrau-grünlich und bläulich-grünlich.

Hauptspaltbarkeit senkrecht zur AE nach (100) sowie sehr gute nach (110); krumm, aber gut nach (110); selten scharf nach (010). Aus den optischen Daten bestimmt man nach den Diagrammen von WINCHELL (1933, II. Teil) die chemische Zusammensetzung mit 44 Mol.-%  $\text{FeSiO}_3$ . Aus der chemischen Analyse errechnet sich aus den FeO—MgO-Werten (Tabelle 1) 46,4 Mol.-%, was mit Rücksicht auf den geringen Gehalt an Biotit und Hornblende gut übereinstimmt.

Mit den Aggregaten von Hypersthen zusammen sieht man gelegentlich auch Körner einer kräftig farbigen Hornblende mit deutlichem *Pleochroismus*

$\alpha$  = hellgrün,  
 $\beta$  = hellbräunlich-grün,  
 $\gamma$  = dunkelbraun-grün;  
 $2V + 88^\circ$ ,  
 $c_\gamma = 18^\circ$ .

Die Messungen wurden auf dem U-Drehtisch vorgenommen.



Abb. 4. Plagioklas-Charnockit (Akoafimit), Südkamerun, Schliff 96/47, Vergr. =  $62\times$ , Nic +. Blau-Quarz mit streifiger, undulöser Auslöschung, Risse mit Calcit (weiß) erfüllt. In der Mitte sichtbar, daß Calcit unvollkommen die Risse erfüllt.

Ganz außerordentlich selten erscheint im Dünnschliff einmal ein Körnchen eines nichtpleochroitischen, blaßgrünlichen Diopsids, der sich bei gekreuzten Nicols durch seine gelblich-roten, lebhaften Polarisationsfarben gemäß seiner hohen Doppelbrechung von Hypersthen sofort unterscheiden läßt.  $c : \gamma = 45^\circ$  weist nach WINCHELL (1933, II. Teil) auf einen gewissen Eisengehalt, d. h. auf hedenbergitische Zusammensetzung hin. Eine solche Tendenz, in den mafischen Mineralen, das Mg durch Fe zu ersetzen, tritt nach den subtilen, chemischen Untersuchungen von GROVES (1935) besonders in den Charnockiten von Uganda hervor. Diopsid ersetzt Hypersthen; gelegentlich sieht man auch einen glasig blaugrünen, feinen Diopsidrand um Hypersthen. Biotit ist lebhaft rotbraun und stets mit Eisenerz verknüpft. Meist umwächst er die Erzschnüre und Erzkörnchen.

Der quantitative, modale Mineralbestand wurde mit Hilfe des Integrations-tisches der Fa. E. Leitz volumetrisch ermittelt. Bei einer Indikatrixlänge von

910 mm ergibt sich als Durchschnitt aus 5 Messungen mit Objektiv P 3 10× und Okular 3 (E. Leitz):

	Vol.-%		Vol.-%
Quarz . . . . .	15,5	Hypersthen + (Diopsid) . .	8,5
Oligoklas . . . . .	67,1	Hornblende + (Biotit, Erz) .	6,2
Orthoklas (Stäbchen) . . . .	2,7		

Beim Integrieren ließ sich erkennen, daß der Quarzgehalt lagenweise ziemlich wechseln kann, daß dagegen der Hypersthen recht gleichmäßig im Gestein verteilt zu sein scheint. Das gilt aber nur für den vorliegenden Handstückbereich. Gewöhnlich zeigen diese Charnockite im großen eine gewisse lagige Anordnung.

Betrachtet man bei sehr schwachen Vergrößerungen die Textur, so fallen vor allem die parallelen Schnüre dichter und meist haarscharfer Pressungsrisse auf, die Quarz, Feldspat und Hypersthen gleichartig durchsetzen. Die Risse sind besonders in einer Richtung von Schnüren und Körnchenreihen von Erzen, besonders Ilmenit und Biotit erfüllt; beide Minerale werden niemals von ihnen durchsetzt. In Richtung der Stäbchen von Orthoklas sowie in der dazu etwa senkrechten schneiden die Erz-Biotit-Zeilen zwei andere Scharen von Sprüngen unter 45°. Diese Risse sind im Feldspat (Abb. 3) sowohl wie im Quarz (Abb. 4) mit feinsten Lamellen von Calcit belegt. Calcit läßt sich, wo die Füllungen dick genug sind, an seiner hohen Doppelbrechung bestimmen. Außerdem wurde das Karbonat mikrochemisch mit Salzsäure auf dem Dünnschliff nachgewiesen. Legt man auf den nicht eingedeckten Dünnschliff bei der Reaktion ein Deckglas auf, so läßt sich aus der Länge des Spaltrisses und der zugehörigen Gasblase die Menge des gelösten Calcites in den verschiedenen Rissen abschätzen; man erkennt, daß nicht alle vollständig mit  $\text{CaCO}_3$  erfüllt waren. Im Hypersthen verheilen sie oft wieder durch Hypersthen selbst. Man hat den Eindruck, daß die Hornblende mit der Reißbildung in Stücke zertrümmert und durch Hypersthen zum Teil verdrängt wird. Andererseits nimmt sie an der Bildung von Biotit teil.

Aus diesen unzähligen Rissen, die deutlich in zwei sich kreuzenden Scharen das Gestein durchsetzen, aus der undulösen Auslöschung der Quarze und den feingemörtelten Rändern der Feldspate muß man schließen, daß diese Charnockite gepreßte Gesteine sind. Die Pressung wird begleitet von der Einsiedlung von Calcit und (Hämatit)-Ilmenit. Diese feinen Sprünge sind die Ursache, daß die Quarze in dunklen, opalblauen Farben erscheinen und die Feldspate in dunklem Grau. Denn submikroskopische und mikroskopische Interpositionen von Rutil, Biotit und Erzen, die vielfach für die dunkle Färbung verantwortlich gemacht werden und zweifellos auch vielfach mit verantwortlich sind, spielen kaum eine Rolle in unserem Gestein. Nur in den dunklen Mineralen Pyroxen und Biotit beobachtet man häufiger Gitter und Stäbchen von Rutil und Ilmenit. Es kann also nur das in feinsten Rissen zerbrochene, helle Mineral infolge von Brechung und Streuung des Lichts seine Durchsichtigkeit und helle Farbe verlieren. Auf diese Pressungserscheinung ist in den mir vorliegenden Beschreibungen von Charnockit meist nicht genügend geachtet worden, auch wo ich sie auf den beigegebenen Photographien zu erkennen glaube (TILLEY, 1937; GROVES, 1935). Auf den Bildern von TILLEY tritt hervorragend schön die äußerst feine mikropertithische „Durchstäubung“ hervor.

Wahrscheinlich trägt auch diese zur dunklen Gesteinsfärbung bei. Ich halte es aber für wahrscheinlich, daß auch in anderen Charnockiten, die von Calcit und gelegentlich wohl auch von anderen Calcium-(Pheinit?), vielleicht auch Magnesiummineralen (Serpentin?) erfüllten Pressungsrisse gefunden werden. Denn mir scheint, daß diesen Füllungen eine *allgemeine* mineralfazielle Bedeutung zukommt (s. unten).

Als akzessorische Minerale sind Apatit, Zirkon und Eisenerze zu verzeichnen. In manchen Charnockiten ist der Erzgehalt bis zu 5 Vol.-% (?) angegeben. Bei uns mag er schätzungsweise 1–3 Vol.-% betragen.

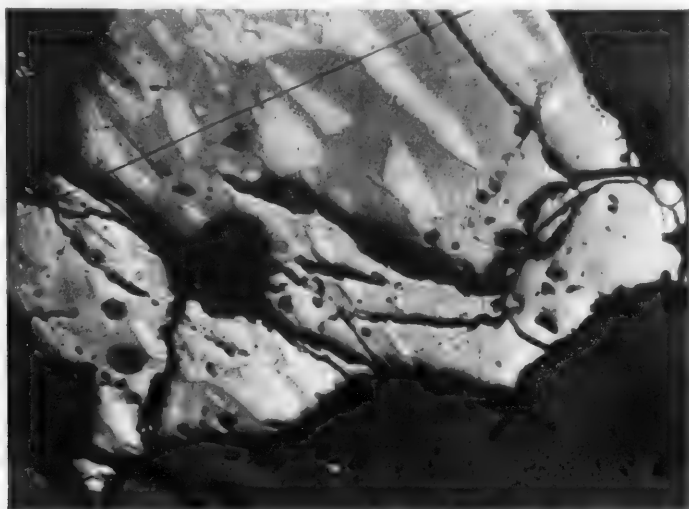


Abb. 5. Hämatit-Ilmenit aus Plagioklas-Charnockit. Vergr. = 110 $\times$ , Ilmenit mit helleren Hämatitlamellen und Hämatitspritzern, die wieder Magnetitspindeln enthalten; um Magnetit (hellgrau, glatt) ein hämatitfreier Hof.

Vor allem ist Ilmenit mit Hämatit von Bedeutung. Der Hämatit ist isomorph oder auch als Entmischungslamelle im Ilmenit enthalten (Abb. 5). Die Hämatitlamellen, die sich in breiten Disken oder auch bis zu feinsten Spritzern finden, heben sich durch ihre weiß- nach -blaugraue Farbe im Anschliff schön gegen den fast cremefarbenen Ilmenit ab. Randlich gegen Magnetit (Abb. 5 unten) und gegen Pyrit klingt der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt fast stets ab, so daß diese von einem Hof, der frei von Lamellen ist, umgeben sind. Gelegentlich sieht man sehr schön sekundäre Magnetitisierung der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Lamellen, wobei ihre Form erhalten oder auch zu parallel entwickelten Lamellen parallel (0001) umgebaut werden kann (Abb. 5). Pyrit bildet winzige Körner oder auch größere, teilweise stark durchlöchernte Formen und ist seltener. Er ist oft innig mit Magnetit durchwachsen und enthält vielfach Reste von Magnetkies, aus dem er hergeleitet werden muß. Magnetit ist sehr verbreitet. Es gibt sowohl körnige, offenbar rekristallisierte Aggregate, wie auch vereinzelt größere Körner mit Andeutung von Idiomorphie. Sie enthalten manchmal grobe, aber niemals feine Lamellen von Ilmenit parallel (111). Die feinen Eisenspinell-Lamellen im Hämatit-Ilmenit sind die dritte Art seines Auftretens. Kupferkies findet sich in einzelnen kleinen Körnern, die aber noch gut bestimmbar sind.

## C. Der Chemismus der Charnockite.

Eine chemische Bauschanalyse des Gesteins verdanke ich Fräulein Dr. WOHLMANN (Tabelle 1). Die Analyse wurde nach der Methode OSANN und NIGGLI berechnet. Der Wert für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist nur in wenigen Charnockiten in gleicher Höhe gefunden worden.

Tabelle 1.

Anal. Dr. WOHLMANN		OSANN		NIGGLI	
$\text{SiO}_2$ . . . . .	58,28	S . . . . .	65,2	si . . . . .	185
$\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	18,67	A . . . . .	5,7	ti . . . . .	1,6
$\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	5,10	C . . . . .	6,4	p . . . . .	0,7
FeO . . . . .	3,07	F . . . . .	10,6	al . . . . .	34,5
MgO . . . . .	1,99	W . . . . .	0,2	fm . . . . .	30
CaO . . . . .	5,64	T . . . . .	0,0	c . . . . .	19
$\text{Na}_2\text{O}$ . . . . .	4,21	K . . . . .	1,13	alk . . . . .	16,5
$\text{K}_2\text{O}$ . . . . .	1,66	n . . . . .	7,9	k . . . . .	0,21
$\text{H}_2\text{O}^+$ . . . . .	0,95	a . . . . .	5,02	mg . . . . .	0,31
$\text{H}_2\text{O}^-$ . . . . .	0,05	c . . . . .	5,64	c/fm . . . . .	0,64
$\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	0,50	f . . . . .	9,34	alk . . . . .	0,92
$\text{TiO}_2$ . . . . .	0,67			al-alk . . . . .	
MnO . . . . .	0,18				
100,97					

Sucht man unter den Charnockiten nach vergleichbaren Gesteinen für den Typus Akoafim (Akoafimit) (Tabelle S. 587), so wird man zunächst auf den von TILLEY (1936, 1937) als Enderbit bezeichneten orthoklasfreien Charnockit verwiesen. C. W. TILLEY (1936, 1937) und BEZBORODKO (1931) lenkten zum erstenmal die Aufmerksamkeit auf jene eigentümlichen Charnockitgesteine, die ohne nennenswerten Orthoklasgehalt sich von den „*eigentlichen* Charnockiten mit granitischem Chemismus“ unterscheiden. Im Enderbit und in den Bugiten tritt Orthoklas ausschließlich in *Lamellen im Oligoklas* auf. TILLEY stellt mit Recht diesen Enderbit als außergewöhnlich sauren Typus heraus, wohingegen die echten Charnockite, wie sie HOLLAND (1900) definierte, als wesentlichen Feldspat (*Mikroklin*-) *Mikroperthit* enthalten. Betrachtet man die OSANNsche Darstellung der Charnockitanalysen (Abb. 6), so wird erst recht offensichtlich, daß C. W. TILLEY mit einer Neubenennung in der Tat einen außergewöhnlichen Typus hervorgehoben hat. Ich kann deshalb GEVERS und DUNNE (1942) nicht zustimmen, wenn sie polemisch die Notwendigkeit einer Neubenennung bestreiten. Aus der OSANNschen Projektion geht hervor, daß dagegen die von ihnen aus Natal beschriebenen Typen das Feld der Charnockitanalysen lediglich verdichten, aber nicht erweitern oder verlagern.

GROVES (1935) hat in einer hervorragenden mineralogisch-chemischen Untersuchung alle damals bekannten Charnockitanalysen bearbeitet und gedeutet. Es waren insgesamt 40 Analysen, davon 14 aus Afrika, 4 aus Indien, 13 aus Ceylon, 9 aus verschiedenen Orten (Norwegen, Brasilien) von H. S. WASHINGTON veröffentlicht. Seine Gruppierung der Analysen erfolgte nach dem Kieselsäuregehalt in 3 Gruppen: saure, intermediäre und basische. Die Variationskurven (1935, Abb. 4) der wichtigsten Oxyde:  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  muß man meines Erachtens durchaus nicht so verlaufen lassen, wie sie GROVES gezeichnet hat. Sie treffen nicht die mir wesentlich erscheinenden

Unterschiede der chemischen Zusammensetzung der Charnockite. Die Besonderheit der untersuchten intermediären Typen liegt meines Erachtens vielmehr in dem auffälligen niedrigen  $K_2O$ -Gehalt. Als Feldspat wird allgemein Oligoklas angegeben. Das Feldspatverhältnis, das für die Benennung eines magmatischen Gesteins entscheidend ist, wird im OSANNschen Dreieck bereits aus der

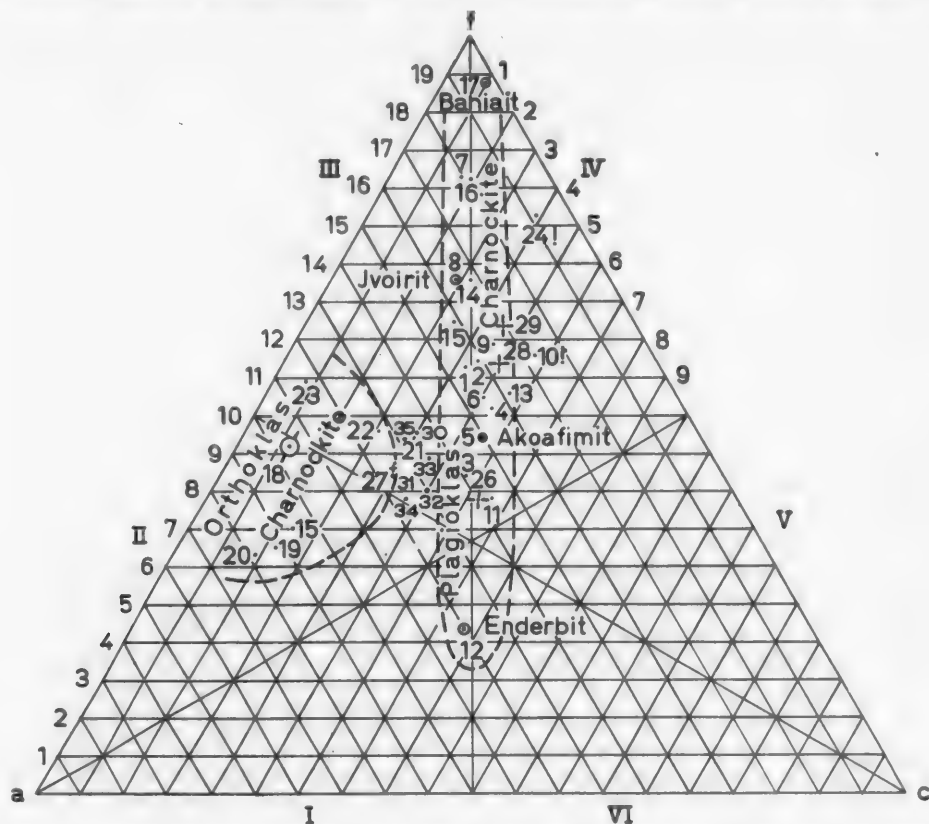


Abb. 6. OSANN-Diagramm von 35 vorwiegend kalkarmen Charnockiten. Feld der normalen Charnockite mit granitischem Chemismus ist als Feld der „Orthoklas-Charnockite“ abgegrenzt. Die mezozonalmetamorphen Meta-Charnockite des Turkegebietes, Finnland, liegen zwischen den Orthoklas-Charnockiten und den „Plagioklas-Charnockiten“. Die „Plagioklas-Charnockite“ reihen sich in einem schmalen Streifen längs der Höhe f auf.

chemischen Analyse anschaulich. In dieser Beziehung genießt die OSANNsche Darstellung vor allen modernen Berechnungen heute noch ihren Vorzug. Zur Veranschaulichung der chemischen Verhältnisse habe ich die 40 Analysen von GROVES (1935) für die OSANNsche Projektion neu berechnet und danach gestrebt, alle weiteren verfügbaren Analysen, besonders von kaliarmen Charnockiten, zusammenzutragen. Es wurden ergänzt:

1 Analyse, Südkamerun, Akoafim, Original, Analytiker Dr. WOHLMANN; Durchschnittsanalyse von 10 Analysen, Nordkamerun, Ost-Mbam, RAMDOHR (1948), Analytiker HARTWIG-BENDIG.

5 Analysen, podolischer Block, Rußland, BEZBORODKO (1931), Analytiker K. J. TIMOFEEV.

6 Analysen (Turku-Gebiet, Finnland), HIETANEN (1947), Analytiker v. KNORRING.

Aus der OSANNschen graphischen Darstellung heben sich 2 Gruppen heraus:

1. Die eigentlichen Charnockite mit granitischem Chemismus, d. h. mit Orthoklas bzw. Mikroklin und Mikroperthit als wesentlichem Feldspat. Die Durchschnittsanalyse von RAMDOHR (Nr. 18) bildet zugleich einen guten Durchschnitt der gesamten Gruppe. Ich schlage vor, diese als *Gruppe der Orthoklas-Charnockite* zusammenzufassen.

2. Eine merkwürdige und eigenartige Tatsache wird für die andere große Gruppe deutlich, die ich wegen ihres Gehaltes an Plagioklas als wesentlichem Feldspat, die *Gruppe der Plagioklas-Charnockite* nennen möchte. Diese vielgestaltige Gruppe drängt sich an der Höhenlinie *f* im OSANN-Dreieck deutlich zusammen. Sie erstreckt sich von dem außerordentlich sauren Typus Enderbit (Nr. 12,  $\text{SiO}_2$  75,5%) bis zum basischen pyroxenitischen Bahaiit (Nr. 17,  $\text{SiO}_2$  47,44%). Daß sich diese Plagioklas-Charnockite so eng an der Höhe *f* aufreihen, bedeutet, daß das Verhältnis des Alkali-Feldspat-Moleküls zum Anorthitmolekül, ganz unabhängig vom Kieselsäuregehalt, stets das gleiche bleibt. Das ist eine ganz außergewöhnliche Tatsache, denn für echte magmatische Gesteine gilt das von N. L. BOWEN begründete Gesetz der gravitativen Kristallisationsdifferentiation, daß nämlich mit dem Zurücktreten der mafischen Minerale Olivin-Pyroxen auch der Plagioklas an Basizität verliert. Im Gabbro z. B. tritt neben Mg-Fe-reichen Mineralen auch Ca-reicher Plagioklas auf, und im Laufe der Kristallisationsdifferentiation folgt ihm in den sauren Gesteinen schließlich Biotit sowie Albit bzw. Oligoklas neben Kalifeldspat. Diese Gesetzmäßigkeit trifft für die Plagioklas-Charnockite nicht zu. Im Katabugit (Nr. 29) ist bei einem Gehalt an Hypersthen von 15–40% und 50–58%  $\text{SiO}_2$  der gleiche Oligoklas vorhanden. Diese Tatsache spricht meines Erachtens deutlich gegen die Auffassung der Plagioklas-Charnockite als magmatische Gesteine. Auch der Gehalt an Hypersthen neben 10–40% freiem Quarz steht kaum im Einklang mit den Forderungen der magmatischen Kristallisationsdifferentiation.

Man kann diesen außerordentlich weiten Differentiationsraum zweckmäßigerweise gliedern, indem charakteristische Typen besonders bezeichnet werden. Ich schlage als Typen vor: Enderbit (Nr. 12), Akoafimit (Nr. 5), Ivoirit (Nr. 8) und Bahaiit (Nr. 17). Dadurch wird die Höhe in Abschnitten von  $\frac{1}{5}$  Schritten unterteilt. Für die neu aufgestellten Typen sind die Berechnungen nach NIGGLI (1935) und CIPW durchgeführt. Offenbar geht bei den pyroxenitischen Typen das Feldspatmolekül in Hornblende und Diopsid ein.

Sobald in den Charnockiten Granat auftritt, wie z. B. bei Nr. 10! und 24!, rückt ihre chemische Zusammensetzung von der aufgefundenen Linie konstanter Feldspatverhältnisse heraus. In gleicher Weise fallen die mesozonalmetamorphen cummingtonitführenden Charnockite des Turkugebietes (HIETANEN, 1947) heraus.

#### D. Zur Petrogenese der Charnockite.

Ursprünglich hat HOLLAND (1900) die Charnockite wegen ihrer granitisch körnigen Struktur und ihres Chemismus als magmatische Gesteine gedeutet. Jedoch gab ihm das ungewöhnliche Auftreten von Hypersthen Anlaß, sie von den im üblichen Sinne magmatischen Gesteinen abzutrennen. Ebenso faßt

BEZBORODKO (1931, Schule FERSMANN) die Bugitserie als durch „syntektische Assimilation differenzierte magmatische Gesteine“ auf. Jedoch sind seine Konstruktionen der Magmastämme wenig einleuchtend. Andere Autoren, wie z. B. KORJINSKI (1936), GOSH (1941) halten die Charnockite für metamorphe Sedimente<sup>1</sup>.

Man kann aus dem Vorkommen der Charnockite *beide* genetische Ableitungen für möglich halten. Sie treten sowohl mit Gesteinen zweifelsfrei orthogener Abkunft (Norwegen, Uganda, Ceylon, Ukraine) wie auch mit solchen paragener Natur in Verband, z. B. mit Graphit-Gneisen, Kalken, Quarziten (Khodurite, Kondhalite) (Bunyoro, Südafrika, Ceylon, Sibirien).

Einen neuartigen und meines Wissens erstmalig auch physiographisch und mineralfaziell begründeten Standpunkt hat GROVES (1935) mit einer bedeutenden Arbeit über die Charnockite in Uganda in Afrika vor den maßgeblichen Vertretern der englischen Petrographie vorgetragen. Das wesentliche seiner Auffassung ist, daß die Charnockite von Uganda plutonisch intrudierte Orthogneise bzw. normale magmatische Gesteine mit doleritischen Intrusivgängen sind, und daß sie ihre charnockitische Mineralparagenese durch metamorphe Reaktionen im festen Zustand erhielten. Die Biotit-Gneise als Ausgangsfazies wurden infolge einer Tiefenmetamorphose (plutonic metamorphism im Sinne von TYRELL, 1926) in Charnockite übergeführt. GROVES stellte 20 Punkte zusammen, weshalb die Charnockite nicht magmatische Gesteine im üblichen Sinne sind. Ich möchte daraus nur einige wenige, mir besonders wichtig erscheinende, hervorheben und weiterführen.

1. Die geologisch-tektonischen Bedingungen der Charnockit-Fazies. Die Charnockite besitzen in alten Schilden und *nur* dort weltweite Verbreitung. Trotz aller breiten, chemischen Variation ist ihr petrographischer Charakter einheitlich. Ihre *kritische Mineralfazies* ist:

Oligoklas (perthitisch und antiperthitisch),

(Quarz),

Hypersthen.

Im Sinne der alten Geologen könnten sie als „Charnockitformation“, oder im Sinne von HOLLAND als „Charnockit-Serie“ gekennzeichnet werden, wobei zu einer „Formation“ isotektonische *und* isophysikalische Gesteinsserien zusammengefaßt werden sollen. Sie stehen in der Ordnung der „Granulitformation“, der „Leptitformation“?, der „Gneisformation“, der „Migmatitformation“, der „Glimmerschieferformation“, der „Phyllitformation“, deren

<sup>1</sup> Zwei bedeutende Arbeiten über indische Charnockite von RAJAGOPALAN (1947) und SRIRAMARAO (1947) sind dem Verfasser erst während des Druckes dieser Untersuchung bekannt geworden und konnten leider nicht mehr berücksichtigt werden. Sie enthalten neue Analysen und petrographische Beschreibungen von basischen bis sauren Gesteinen aus der Charnockit-Serie. Alle Gesteine werden aus einem einheitlichen magmatischen Kristallisationsablauf hergeleitet. Der Begriff „Charnockite“ wird, wie mir scheint, im Sinne von HOLLAND zu weit gefaßt und die zweifellos metamorphen Strukturen und Mineralparagenesen werden nicht als solche herausgearbeitet.

C. RAJAGOPALAN: Charnockites from Thomas Mount Madras II. Andhra Univ. Waltair. Proc. Ind. Acad. Sci. A Bd. 26 (1947) S. 273.

M. SRIRAMARAO: Geology and petrography of the Bezwada and Kondapalla hill ranges II. Charnockites and associated rocks and chromite. Proc. Ind. Acad. Sci. Bd. 26 A (1947) S. 133.

einheitlicher petrographischer (struktureller, texturer und mineralfazieller) Charakter in einem bestimmten „tektonischen Stockwerk“ und daher unter einheitlichen physikochemischen und mechanischen Bedingungen geprägt ist. Jede „Formation“ ist im Sinne P. ESKOLAS durch mehrere verwandte Mineralfazien mit isophysikalischen, aber *nicht* isochemischen Gesteinen ausgezeichnet. Der Begriff der „Formation“ verlangt, daß die Gesteine nicht nur den gleichen p- und t-Bedingungen im Sinne der Tiefenstufe GRUBENMANNS (Dreizonengliederung), sondern auch gleichen tektonischen (aber nicht zeitlich gleichen!) Vorgängen ausgesetzt sind, die ihre einheitliche Texturentwicklung bedingen.

Das Stockwerk der Charnockite ist atektonisch, d. h. mindestens vor dem Kambrium konsolidiert. Tektonische Pressungen haben jedoch im gesamten Mineralbestand feinste Risse gebildet, die mit *faziesechten* Neubildungen gefüllt sind (Ilmenit, Calcit) (S. 578). Für die gesamte Serie ist typisch die dunkle, grauschwarze Farbe des Gesteins, die bei einem Gehalt von 70–96 % an hellen Mineralen und weniger als 6 % an Mafiten höchst erstaunlich ist. Sie ist meines Erachtens vor allem verursacht durch unzählige, feinste Pressungsrisse sowie submikroskopische Einschlüsse von Entmischungen und Restmineralen. Pneumatolyte fehlen sowohl unter den Mineralneubildungen wie auch als durchgreifende Intrusivgänge.

Infolge ihrer Tiefenlage in der Erdkruste, die uns durch eine Abtragung von fast 600–1000 Millionen Jahren in den aufsteigenden Kratonen heute zugänglich ist, müssen die physikochemischen Bedingungen denen primärer magmatischer Gesteine ähnlich geworden sein, sofern diese ebenfalls in großen Tiefen bei hohem Druck und hohen Temperaturen kristallisiert sind. Sie nähern sich aber auch denen bei gewissen metablastischen Vorgängen, wie sie K. H. SCHEUMANN (1937) aus einem allerdings tektonisch wesentlich seichteren, enger begrenzten Gebiet, dem Ruhlaer Sattel beschreibt. Dort haben metablastische Vorgänge Orthogneise unter Trocknung in glimmerfreie „granulitische“ Gneise übergeführt und panidiomorphe Kornformen wie in echten Magmatiten entwickelt. Dabei entstehen Kornvergrößerungen, wie sie in porphyrischen Typen mit 10 cm großen Mikroperthitkristallen auch von GROVES (1935) angetroffen wurden. Diese massig körnige Textur unterscheidet die Charnockite wesentlich von den Granuliten (SCHÜLLER, 1948), oder auch von den letzteren verwandten poikiloblastischen Pyroxengneisen (K. PARRAS, 1942), mit denen sie die trockene Mineralfazies gemein haben. Nur selten, meines Wissens nur auf Ceylon (ADAMS, 1929), treten echte, helle bzw. hellrosa, dünnplattige Granulite im Sinne der sächsisch-finnischen Petrographie in räumlichem Verband mit echten Charnockiten auf. Andererseits darf nicht übersehen werden, daß nicht in allen präkambrisch konsolidierten Räumen das Aufsteigen der Gebirge bis aus den tiefsten Wurzelzonen erfolgt. So hat besonders P. ESKOLA (1942, 1948) immer wieder darauf hingewiesen, daß die Kareliden Ostfinnlands epizonale, d. h. phyllitische und amphibolitische Mineralfazies ihrer Gesteine zeigen. Eine Besonderheit gegenüber jüngeren Orogenen liegt jedoch im tektonischen Stil. Steilstehende Mylonitisierung und Schieferung weisen auf Scherbewegungen in vertikaler Richtung, auf „koikaritische Beulenfaltung“, auf „Scherfaltung“ und nicht auf gewöhnliche Biegefaltung hin (ESKOLA, 1948). Aber auch in dem

nächst älteren Orogen des finnischen Grundgebirges, den Svecofeniden, ist die Abtragung vorwiegend im Bereich der Amphibolitfazies oder im „tektonischen Puffer“ der Granulitfazies stecken geblieben. „Die alpine Gebirgsbildung und anschließende Erosion hat in den Zentralmassiven die Gesteinskomplexe weit tiefergreifend aufgeschlossen, als dies normalerweise in den Svecofeniden der Fall ist“ (P. NIGGLI, 1946).

2. *Die Mineralfazies*, d. h. die stabile Mineralkombination der Charnockite, ist durch eine trockene, katazonale Paragenese gekennzeichnet. Sie ist über außerordentlich große Bereiche auffällig einheitlich. Das von BEZBORODKO (1931) beschriebene Gebiet deckt  $400 \times 100$  km!

Es ist ein hervorragendes Ergebnis der mineral-chemischen Untersuchungen von GROVES (1935), daß die Tendenz der Trocknung selbst in den wasserhaltigen Mineralen zum Ausdruck kommt. Bei fortschreitender Mineraleinformung zur Charnockit-Fazies wird auch der Bildungsbereich von Biotit und Hornblende durchschritten. Beide enthalten jedoch nur  $\frac{1}{2}$  des gewöhnlichen Wassergehaltes, Biotit nur  $\frac{1}{2}$  des Alkali wie in normalen magmatischen Gesteinen. GROVES hat diese Mineralwandlung von Biotitgneisen zu Diopsidgneisen als genetische Reihe beweisen können. Er konnte physiographisch verfolgen, wie Schritt für Schritt mit der Kornvergrößerung aus dem Orthogneis Biotit von Hornblende, dieser von Diopsid und dieser schließlich von Hypersthen ersetzt wird. Gelegentlich geht diese Mineralfaziesänderung weiter bis zu Olivin (WASHINGTON, 1916; RAMDOHR, 1949). Die Wandlung der Mineralfazies verläuft in genau entgegengesetzter Richtung, nicht nach den Gesetzen der magmatischen Kristallisations-differentiation, wie sie von N. L. BOWEN (1928) begründet wurde. Das ist der Weg, den zwangsläufig alle Gesteine, *magmatische wie sedimentäre*, nehmen müssen, wenn sie in die Tiefe gerückt werden und umkristallisieren.

Mit der Wandlung der Mafite aus Biotit zu Hornblende und Diopsid werden die *Feldspate instabil*, indem sie ihren CaO-Bestand an diese abgeben. Erst in der Charnockit-Fazies wird durch die Bildung von Hypersthen CaO wieder frei (GROVES, 1935). Offenbar bleiben zwei Möglichkeiten: Entweder werden die Feldspate wieder basisch (GROVES, 1935) oder sie bleiben arm an Calcium. Unsere graphische Darstellung ergibt für Plagioklas-Charnockite die von vielen Beobachtern mitgeteilte Tatsache, daß auch in noritischen und selbst in pyroxenitischen Plagioklas-Charnockiten ein mittlerer Oligoklas-Andesin als Feldspat vorhanden sein kann. Daraus muß man schließen, daß CaO unter Umständen entweder weggeführt worden, oder in anderer Form geblieben sein muß. Die hier beschriebenen feinsten Durchaderungen mit Calcit, die sowohl im Plagioklas wie im Quarz festgestellt wurden, kann man als einen sichtbaren Beweis dieser Reaktion ansehen, da die Pressungsrisse sowohl *während* wie auch im Anschluß an das metablastische Kornwachstum entstanden sind, so daß ihre Füllungen gut als letzte mineralfazielle Wandlungen gedeutet werden können. Für die Albit-Zunahme der Plagioklase infolge von Abgabe von CaO liefert der von RAMDOHR (1949) abgebildete, zonar gebaute Plagioklas einen Beweis. Seine zonare Struktur, die durch feinste Einschlüsse im reflektierten Licht wunderbar hervortritt, ist gegenüber dem metablastischen Zuwachs dieses Kristalles alt, reliktsch. Ebenso dürften die von mehreren Autoren beschriebenen Erzeinschlüsse und Biotiteinschlüsse in den hellen Mineralen alte Einlagerungen

und Umkristallisationen von Restmineralen, unter Umständen aus der Zeit der Anchimetamorphose oder Autometamorphose vor der metablastischen charnockitischen Kristallisation darstellen.

Es scheint sowohl nach den Untersuchungen von GROVES (1935) als auch aus dem gesamten chemischen Bild der Charnockit-Serie hervorzugehen, daß diese Mineralfaziesänderung einigermaßen unter Erhaltung des ursprünglichen Chemismus der Ausgangsgesteine vonstatten ging. Da basische, kalk- und eisenreiche, primäre Sedimente häufig auch Quarz enthalten, andererseits auch reine Tongesteine fast ohne Quarz existieren, wird die Mineralfazies der Khodurite und Kondhalite und gewisser Pyroxenite innerhalb der Charnockit-Serie ohne weiteres verständlich. Die auffällig hohen Gehalte an Titaneisenerz lassen jedoch die Vermutung aufkommen, daß Fe und Ti im letzten Stadium der Tiefenmetamorphose zugeführt sind, zumal auch sonst in der Katazone die Tendenz besteht, Mg- und Fe-reiche Minerale zu bilden (vgl. auch DUNN, 1942).

Die mineralfaziellen Reaktionen der Charnockit-Serie bedeuten kristallchemisch eine Verdichtung des Volumens, aus der die Wirkung hoher Drucke und eine Absenkung in die Tiefe zu erschließen sind. Sie bedeutet gleichzeitig eine Wandlung von Schichtengittern mit einseitig schwachen Bindekräften zu allseitig festen Bindungen, wie die folgende Tabelle zeigt:

Biotit	hexagonale Schichtgitter	Ortho-, Para-Biotitgneise, Granite im weiteren Sinne
↓	↓	↓
Hornblende	pseudo-hexagonale Bandgitter	Ortho- und Para-Diopsidgneise
↓	↓	↓
Klinopyroxen	pseudo-tetragonale Kettengitter	„Ortho- und Para“-Charnockite
↓	↓	
Orthopyroxen	rhombische Kettengitter	
↓	↓	
Olivin	rhombisch-pseudohexagonale Inselstruktur	

Die *Charnockit- (Bahait-) Fazies* wird demnach durch folgende kritische Mineralreaktion gekennzeichnet:

<i>Biotit</i> → (+ <i>Klinopyroxen</i> + <i>Plagioklas</i> )	<i>Hypersthen</i> (+ <i>Oligoklas</i> + <i>Calcit</i> + <i>Ilmenit</i> )
<i>Feldspate</i> instabil;	<i>Struktur</i> : panidiomorph- bzw. xenomorphkörnig; <i>Textur</i> : (metablastisch-) grobkörnig bis grobporphyrisch; atektonische Pressung allseitig.

Demgegenüber gilt als kritische Mineralreaktion für die *Granulit- (Eklogit-) Fazies*:

<i>Biotit</i> → (+ <i>Pyroxen</i> )	<i>Granat</i> + <i>Rutil</i> (+ <i>Omphazit</i> ; ± $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Überschußminerale)
<i>Feldspate</i> stabil;	<i>Struktur</i> : hiatal durch Scheibenquarze (leaves) in verhaktem, ultrakristalloblastischem oder mikrokristallinem Grund; <i>Textur</i> : dünnplattig, feinstreifig, feinkörnig, dicht; tektonische Pressung mit rhombischer Symmetrie.

Aus der atektonischen Struktur der „alten Kerne“ ist gut verständlich, daß die Charnockit-Serie nur selten polymetamorph weitergebildet ist, wobei die trockene Mineralfazies rückgängig gemacht würde. Solche Neubildung von wäßrigen Mineralen wie Hornblende und Biotit, aber auch Granat, spielen

eine untergeordnete Rolle in den südlichen Kontinenten. Dagegen besteht die Hauptfazies in den svecofenidischen (Meta-) Charnockitgneisen aus Cummingtonit- und Biotitneubildungen, die Hypersthen ersetzen (A. HIETANEN, 1947). Die früher (SUTER, 1922; ROSENBUSCH-OSANN, 1923) aufgestellten Beziehungen zu den Anorthositen sind durch die neueren Untersuchungen nicht gesichert worden.

*Chemische Analysen von Charnockiten, Fundpunkte.*

1. Quarz-Hypersthen-Diorit (II. 4.3.4) Jercaud, Shevory Hills, Madras. H. S. WASHINGTON (1916) 328.
2. Quarz-Hypersthen-Diorit (II. 4.3.4) SW Kigarobya, Bunyoro District, Uganda. A. W. GROVES (1935).
3. Quarz-Hypersthen-Diorit (II. 4.3.4) Mt. Wati (Ote), West Nil District, Uganda. A. W. GROVES (1935).
4. Hypersthen-Granit (II. 4.3.4) Mt. Zan, Elfenbeinküste. LACROIX (1910), PISANI anal.
5. Plagioklas-Charnockit, Typus „Akoafimit“, Akoafim, Südkamerun, Original, E. WOHL-MANN anal. Slg. E. LANGE.
6. Quarz-Hornblende-Hypersthen-Diorit (II. 5.3.4) Hills bei Madrial, Sudan. GROVES (1935), H. L. RILEY anal.
7. Hypersthenreicher Norit, Zoanlé, Elfenbeinküste. LACROIX (1910), PISANI anal.
8. Norit mit Klinopyroxen, Typus „Ivoirit“, Mt. Marny, Elfenbeinküste. LACROIX (1910), PISANI anal.
9. Diorit (II. 5.4.4) Zthezine, Kameon Karamoja, Uganda. GROVES (1935), RILEY anal.
10. Charnockit [II. 3 (3) 4.3 (4)] granatführend, Hatton-Ceylon. ADAMS (1929), WASHINGTON anal.
11. Zwischen Charnockit und Quarznorit, Pusselawa, Ceylon (II. 2.3.4). ADAMS (1929), J. T. DONALD anal.
12. Enderbit, No. 153, Proclamation J. Enderby-Land. C. E. TILLEY (1936, 1937).
13. Zwischen Charnockit und Hypersthen-Gabbro-Diorit (II. 5.4.3). ADAMS (1929), DONALD anal.
14. Hypersthen-Quarz-Norit, Ivy Point Alfred Cty, Natal. GEVERS and DUNNE (1942).
15. Hypersthen-Quarz-Norit, Isandlundu Mouth, Alfred Cty, Natal. GEVERS and DUNNE (1942).
16. Hornblende-Norit (III. 5.3.4''), St. Thomas Mount, Madras. HOLLAND (1900) und H. S. WASHINGTON (1916).
17. Hornblende-Hypersthenit (*Bahiait*) (IV. "1".2.1.2) Pammal Hill, Pallavaram, Madras. H. S. WASHINGTON (1916).
18. Charnockit, Ost Mbam, Nordkamerun, Durchschnitt von 10 Analysen. RAMDOHR (1949), HARTWIG-BENDIG anal.
19. Charnockit (I. 3''.2.3), St. Thomas Mount, Madras. HOLLAND (1900), WASHINGTON (1916).
20. Hypersthen-Granit (I. 4.2.3.), Mount Gbon Elfenbeinküste. LACROIX (1910), PISANI anal.
21. Charnockit (I. 4.2.3) Waki Camp, Bukumi Camp, Bunyoro District, Uganda. A. W. GROVES (1935).
23. Zwischen Charnockit und Quarz-Norit [II (I) 2 (3) 1.4]. ADAMS (1929), RADLEY anal.
24. Basischer granatführender Norit (III. 5.5.5.) Niapea Hill, West Nil District, Uganda. GROVES (1935).
25. Charnockit, Ssabarowo, Bug. BEZBORODKO (1931), TIMOFFEEV anal.
26. Epibugit (normal), Marjanowka bei Gaisin, Bug. BEZBORODKO (1931), TIMOFFEEV anal.
27. Ssabarowit, Ssabarowo, Bug. BEZBORODKO (1931), TIMOFFEEV anal.
28. Bugit, Schkurinez, Bug. BEZBORODKO (1931), TIMOFFEEV anal.
29. Katabugit Gniwanj, Bug. BEZBORODKO (1931), TIMOFFEEV anal.
30. Hornblende-Charnockit, Askainen, Finnland. HIETANEN (1947), v. KNORRING anal.
31. Charnockit, Rymättylä, Finnland. HIETANEN (1947), v. KNORRING anal.
- 32–35. Charnockit, Merimaskü, Finnland. HIETANEN (1947), v. KNORRING anal.

	1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Analysen-</i>								
SiO <sub>2</sub> . . . . .	63,85	61,80	60,45	59,50	58,28	58,58	54,33	53,50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	14,87	16,26	17,56	18,71	18,67	16,63	11,73	15,20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2,32	1,75	0,62	2,32	5,10	2,44	6,10	5,40
FeO . . . . .	5,07	6,04	5,77	3,96	3,07	4,11	7,47	6,93
MgO . . . . .	3,29	3,56	1,60	3,49	1,99	3,53	11,70	4,95
CaO . . . . .	4,48	4,30	4,72	5,10	5,64	5,89	4,25	5,60
Na <sub>2</sub> O . . . . .	3,72	3,40	3,75	3,82	4,21	4,37	3,52	4,85
K <sub>2</sub> O . . . . .	1,09	1,16	2,45	1,18	1,66	1,99	0,59	0,95
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> . . . . .	0,11	0,26	0,75	0,60	0,95	0,19	0,60	0,50
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> . . . . .	—	0,65	0,53	—	0,05	0,72	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,08	0,08	0,31	0,07	0,5	0,46	0,06	0,09
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,83	0,32	1,50	1,68	0,67	0,83	0,13	2,25
MnO . . . . .	—	—	—	—	0,18	—	—	—

<i>OSANN-Gruppen-</i>								
S . . . . .	69,1	67,4	68,9	66,7	65,2	65,3	55,7	59,8
A . . . . .	4,7	4,5	5,8	4,8	5,7	5,0	3,8	5,3
C . . . . .	4,6	5,0	5,6	5,9	6,4	5,8	3,1	4,4
F . . . . .	12,2	12,7	8,1	11,1	10,6	11,9	30,5	20,8
T (W) . . . . .	(0,5)	0,9	0,2	1,2	(0,2)	(0,9)	(1,5)	(2,1)
K . . . . .	1,39	1,2	1,5	1,3	1,13	1,2	0,9	0,97
a . . . . .	4,4	4,1	5,9	4,4	5,0	4,4	2,0	3,5
c . . . . .	4,3	4,5	5,7	5,4	5,6	5,1	1,7	2,9
f . . . . .	11,3	11,4	8,4	10,2	9,4	10,5	16,3	13,6

<i>Einige NIGGLI-</i>								
si . . . . .					185			144,5
ti . . . . .					1,6			0,5
p . . . . .					0,7			—
al . . . . .					34,5			24,2
fm . . . . .					30,0			46,5
c . . . . .					19,0			16,2
alk . . . . .					16,5			13,1
k . . . . .					0,21			0,13
mg . . . . .					0,31			0,43
c/fm . . . . .					0,64			0,35
alk								
al-alk . . . . .					0,92			1,2

<i>Modus von</i>								
Quarz . . . . .	15,5	22,6	11,0		15,5	14,8		
Plagioklas . . .	55,5	59,1	49,0		67,1	48,3		
					(An 27)			
Orthoklas . . .	—	—	—		2,7	—		
Hypersthen . .	23,6	6,7	12,0		8,5	11,4		
Diopsid . . . .	—	—	1,6		(< 1,0)	2,2		
Hornblende . .	—	—	14,3		6,2	16,7		
(Biotit) . . . .	—	—	—		—	(3,6)		
Erz . . . . .	5,4	3,1	6,9		(1—3)	3,0		
Akzessorien . .	—	—	5,1		—	—		
			Granat		—	—		

9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
---	----	----	----	----	----	----	----	----	----

## tabelle.

52,23	67,14	67,34	75,50	55,40	59,00	56,99	50,04	47,44	62,95
18,61	11,23	17,01	13,92	18,70	13,34	14,61	11,65	5,36	15,72
5,04	0,78	—	0,48	0,72	1,12	1,60	2,63	3,13	1,66
4,09	5,99	5,35	1,17	7,29	11,16	9,03	15,76	12,42	2,12
4,58	2,25	0,72	0,52	2,12	2,21	2,46	5,58	19,56	2,11
7,74	4,46	4,48	3,54	3,28	5,21	5,41	7,89	7,60	2,68
4,25	1,36	3,77	3,64	3,89	3,65	3,11	3,08	0,48	3,87
1,05	1,33	0,81	0,74	1,05	0,68	2,69	0,89	0,10	6,93
0,53	0,19	—	0,15	—	0,32	0,47	0,19	0,08	0,49
0,22	0,03	—	0,3	—	0,05	0,06	—	—	0,11
0,94	0,63	0,09	0,0	0,21	0,57	0,65	0,20	0,27	0,31
0,96	3,81	0,70	0,08	1,73	2,06	2,61	1,93	1,29	0,81
—	0,10	0,08	—	0,15	0,17	0,17	—	0,07	0,07

## werte.

58,2	75,6	73,5	80,6	62,3	65,8	65,1	54,9	47,2	70,4
5,2	2,3	4,4	4,3	4,9	4,3	5,2	3,7	0,5	9,1
6,9	4,9	5,2	4,1	7,2	4,2	4,3	3,6	2,5	1,3
17,6	10,0	6,1	2,3	13,5	17,2	15,9	30,5	46,6	8,8
(2,2)	(0,3)	1,2	0,4	(2,5)	(1,9)	(2,1)	(5,4)	(5,2)	(1,9)
0,9	2,3	1,7	2,2	—	—	—	—	—	1,1
3,5	2,7	5,6	8,0	3,8	3,3	4,1	1,9	0,2	9,5
4,6	5,7	6,6	7,7	5,6	3,2	3,4	1,9	1,0	1,3
11,9	11,6	7,8	4,3	10,6	13,5	12,5	16,2	18,8	9,2

## Werte.

		417					87,1
		0,0					1,8
		—					—
		45,3					5,8
		11,7					78,2
		21,0					15,0
		22,0					1,0
		0,12					0,13
		0,37					0,7
		0,18					0,19
		0,94					0,2

## Charnockiten.

1,0		42,5		15,6	13,4	—	—
69,0		48,5		48,7	54,9	40,8	—
—		4,5		6,0	7,2	—	—
15,8		3,0		23,7	18,7	31,0	59,0
2,2		—		0,0	×	Oliv.	7 Oliv.
—		—		×	0,7	19,6	30
(6,9)		—		—	—	—	—
5,1		1,0		4,0	3,7	8,6	? 4
—		—		2,0	1,4	—	—
				Apatit	Apatit		

	19	20	21	22	23	24	25	26
<i>Analysen-</i>								
SiO <sub>2</sub> . . . . .	77,47	71,80	69,57	67,91	71,77	47,00	74,86	67,80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	11,00	14,90	15,08	13,76	11,13	15,59	12,50	17,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	1,04	1,10	0,26	0,10	2,96	1,29	1,50	1,60
FeO . . . . .	2,02	1,08	3,29	5,81	1,70	10,28	2,15	2,98
MgO . . . . .	0,43	0,39	2,09	0,41	0,55	8,88	0,47	1,50
CaO . . . . .	1,02	2,20	2,62	3,25	3,42	13,75	1,16	4,44
Na <sub>2</sub> O . . . . .	2,86	4,17	2,87	2,41	4,65	1,70	3,90	0,01
K <sub>2</sub> O . . . . .	4,14	4,11	3,99	5,10	2,15	0,07	2,74	0,93
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> . . . . .	0,20	0,60	0,53	—	0,61	0,40	0,44	0,61
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup> . . . . .	0,05	—	—	—	0,05	0,14	—	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,0	—	0,04	0,25	0,19	0,07	—	—
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,26	0,26	0,02	0,61	0,30	0,69	—	—
MnO . . . . .	—	—	0,02	0,09	0,53	0,0	—	—
<i>OSANN-Gruppen-</i>								
S . . . . .	82,9	78,1	75,1	74,6	77,4	49,7	80,84	72,83
A . . . . .	5,7	7,3	5,7	6,1	6,3	1,7	5,96	4,81
C . . . . .	1,2	1,2	3,0	2,6	0,8	7,9	1,34	5,11
F . . . . .	3,3	3,9	6,6	8,0	8,4	31,1	3,92	6,39
T (W) . . . . .	0,0	(1,4)	0,9	(1,2)	(3,1)	(7,2)	6,8	8,7
K . . . . .	2,1	1,6	1,6	1,5	—	—	1,91	1,69
a . . . . .	11,2	11,8	7,4	7,3	8,1	0,8	10,6	5,9
c . . . . .	2,3	1,9	3,9	3,1	1,0	3,9	2,4	6,3
f . . . . .	6,5	6,3	8,7	9,6	10,9	15,3	7,0	7,8
<i>Einige NIGGLI-</i>								
si . . . . .	480						269	
ti . . . . .	1,2						—	
p . . . . .	0,0						—	
al . . . . .	40,0						40	
fm . . . . .	19,5						23,5	
c . . . . .	7,0						19	
alk . . . . .	33,5						17,5	
k . . . . .	0,47						0,13	
mg . . . . .	0,20						0,38	
c/fm . . . . .	—						—	
alk . . . . .							—	
al-alk . . . . .	5,2						—	
<i>Modus von</i>								
Quarz . . . . .	40,0		20,3				25	
Plagioklas . . . . .	6		58,0				64	
							(An 30)	
Mikroklin (Orthoklas) . . . . .	48		—				—	
Biotit . . . . .	—		—				—	
Chlorit . . . . .	—		—				—	
Hypersthen . . . . .	3,0		12,3				8	
Diopsid . . . . .	—		—				—	
Hornblende . . . . .	—		—				×	
(Biotit) . . . . .	1,0		9,4				—	
Erz . . . . .	2,0		—				3	
Akzessorien . . . . .	—		—				—	

27	28	29	30	31	32	33	34	35
----	----	----	----	----	----	----	----	----

## tabelle.

71,69	59,61	51,73	63,59	66,40	66,31	65,21	66,68	64,56
13,72	18,64	19,73	16,36	16,05	16,02	16,66	15,87	16,37
2,10	3,02	5,25	0,69	0,66	1,13	0,68	0,92	0,77
2,90	6,32	8,15	4,28	3,34	3,29	4,08	2,93	4,31
1,21	3,04	4,30	2,31	2,01	1,86	2,55	1,55	2,42
2,50	4,84	5,94	4,48	3,45	3,72	3,88	3,64	3,97
4,48	3,30	3,83	4,84	5,67	4,94	5,39	4,86	5,24
1,20	0,82	0,99	1,95	1,11	1,18	0,83	1,88	1,62
0,55	0,78	0,87	0,57	0,43	0,65	0,28	0,80	0,31
—	—	—	0,19	0,14	0,23	0,09	0,12	0,10
—	—	—	0,16	0,30	0,04	0,05	0,07	0,05
—	—	—	0,51	0,39	0,71	0,27	0,59	0,26
—	—	—	0,07	0,05	0,04	0,03	0,07	0,04

## werte.

76,79	65,08	56,69	69,7	72,2	72,5	70,4	73,1	69,9
5,46	4,06	4,75	6,5	6,7	6,0	6,2	6,4	6,7
2,87	5,66	6,97	4,0	3,5	4,3	4,4	3,8	3,7
6,23	13,23	18,87	9,4	7,4	6,9	8,4	6,5	9,3
8,5	8,6	8,1	(1,2)	(0,5)	—	(0,1)	(0,5)	(0,9)
1,72	1,33	0,92	19,9	17,6	17,2	19,0	16,7	19,7
7,5	3,6	3,0	6,5	7,6	7,0	6,5	7,6	6,8
3,9	5,0	4,6	4,0	4,0	5,0	4,6	4,6	3,8
8,6	11,4	12,4	9,5	8,4	8,0	8,9	7,8	9,4

## Werte

331	186	131	226	257,6	261,0	270,0
—	—	—	0,14	0,11	0,21	0,14
—	—	—	—	—	—	—
37	34,5	29,5	34,4	36,75	37,18	37,8
26,5	38	43,5	27,2	24,65	25,28	22,4
12,5	16	16	17,2	14,42	15,72	15,8
24	11,5	11	21,2	24,18	21,82	24,0
0,05	0,14	0,15	0,21	6,11	0,13	0,2
0,31	0,38	0,38	0,45	0,47	0,43	0,42
—	—	—	0,63	0,58	0,62	0,71
—	—	—	—	—	—	—

## Charnockiten.

32	16	2	18,55	21,43	18,15	16,60
58	60	62	53,52	60,25	62,25	58,30
(An 27)	(An 32)	(An 32)	(An 26)	(An 24)	(An 26)	(An 26)
—	—	—	—	—	0,63	5,94
—	—	—	16,20	13,32	8,54	6,68
—	—	—	0,09	0,07	+ 0,51	+ 0,57
7	18	27	—	2,75	—	6,14
—	—	—	4,98	1,50	7,77	5,02
—	—	—	—	—	0,86	3,08
—	×	—	2,67	—	1,18	—
—	—	×	—	—	—	—
3	6	9	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—

## Literatur.

- ADAMS, F. D.: The Geology of Ceylon. *Canad. J. Res.* (1929) S. 425. — BEZBORODKO, N. J.: Sur la pétrogenèse des roches foncées de la Podolie et des régions voisines. *Trav. Inst. min. Acad. Sci. URSS* Bd. 1 (1931) S. 127. — BUGGE, C.: The eastern part of Ellesmere Land and Prudhoe Land opposite across Smith Sound. 2nd Fram Exped. Rept. Bd. 22 (1910). — Geological and petrographical investigations in the Arendal District. *Norsk Geol. Tidsskr.* Bd. 20 (1940). — The geological importance of diffusion in the solid state. *Norske Vidensk. Akad. Oslo, math.-natv. Kl.* Bd. 13 (1934). — BOWEN, N. L.: The evolution of the igneous rocks. 1928. — DUNN, J. A.: Granite and Magmatism and Metamorphism. *Econ. Geol.* Bd. 37 (1942) S. 231. — ESKOLA, P.: Entstehung der Gesteine, S. 363. Berlin 1939. — Suomi, Finnlandheft. *Geol. Rundschau* Bd. 32 (1941). — Über die Geologie Ostkareliens. *Geol. Rundschau* Bd. 35 (1948) S. 2. — FERMOR, S. L. L.: An Attempt at the Correlation of the Ancient Schistose Formations of Peninsular India. *Mem. geol. Surv. India* Bd. 70 (1936) S. 1. — GEVERS, T. W. and J. C. DUNNE: Charnockitic Rocks near Port Edward Alfred Cty, Natal. *Trans. Geol. Soc. S. Africa* Bd. 45 (1942) S. 183. — GOSH, P. K.: The charnockite Series of Bastar State and western Jeypore. *Rec. geol. Surv. India* Bd. 75 (1941). — GROVES, A. W.: The Charnockite series of Uganda. *Brit. East Afric. Quart. J. geol. Soc. Lond.* Bd. 91 (1935) S. 150. — HIETANEN-MAKELA, A.: Archean geology of the Turku-district in southwestern Finland. *Bull. geol. Soc. America* Bd. 58 (1947) S. 1019. — HOLLAND, S. T. H.: The Charnockite Series, a group of archaic hypersthenic rocks in Peninsular India. *Mem. geol. Surv. India* Bd. 28 (1900) S. 119. — KOLDERUP, C. F.: The Anorthosites of western Norway (Bergen, Egersund, Stavanger). *Int. Geol. Congr., Rep.* (1933 I) S. 289. — KORJINSKY, D.: Archean Complex of the Aldan Massif (Siberia). *Trans. Centr. Geol. a. Prospect. Inst. Leningrad* Bd. 86 (1936). — NIGGLI, P.: Die leukogranitischen, trondjemitischen, leukosyenitischen Magmen und die Anatexis. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* Bd. 26 (1946) S. 1. — LACROIX, A.: Sur l'existence à la Côte d'Ivoire d'une série pétrographique comparable à celle de la charnockite. *C. R.* Bd. 150 (1910) S. 18. — PARRAS, K.: Das Gebiet der pyroxenführenden Gesteine im westlichen Uusimaa in Südfinnland. *Geol. Rundschau* Bd. 32 (1942) S. 415. — PRIDER, R. T.: Charnockite and related Cordierite bearing rocks from Dangin, W-Australia. *Geol. Mag.* Bd. 82 (1945) S. 145. — RAJAGOPOLAN, J. C.: Studies in Charnockites from St. Thomas Mounts Madras. *Proc. Ind. Acad. Sci. A* Bd. 24 (1946) S. 315. — RAMA RAO, B.: The Charnockite rocks of the Biligirirangon Hills S. E. Mysore. *Mys. Geol. Dept. Rec.* Bd. 39 (1940) S. 38. — RAMDOHR, P.: Charnockite aus Kamerun. *Thorbecke-Festschrift* 1949. — ROGERS, G. S.: Original gneissoid structure in the Cortlandt series near Peekskill. *Amer. N. Y. Acad. Sci.* Bd. 21 (1911). — *Amer. J. Sci.* Bd. 181 (1911) S. 125. — SCHEUMANN, K. H.: Metatexis und Metablastesis. *Min. petrogr. Mitt.* Bd. 48 (1937) S. 402. — *Ausländische Systematik, Klassifikation und Nomenklatur der Magmengesteine.* 1925/1928. — SCHÜLLER, A.: Petrogenetische Studien zum Granulitproblem an Gesteinen der Münchberger Masse. *Heidelb. Beitr. Miner. u. Petrogr.* Bd. 1 (1948) S. 269. — SUTER, H.: Zur Klassifikation der Charnockit-, Anorthosit-Provinzen. *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* (1922) S. 307. — TILLEY, C. E.: Enderbite, a new Member of the Charnockite Series. *Geol. Mag.* Bd. 73 (1936). — Rocks from Enderby Land Antarctica. *B. A. N. Z. Antarct. Res. Exped. Rep.* II/1 (1937) S. 1. — TRÖGER, E.: Spezielle Petrographie der Eruptivgesteine (1935). — 1. Nachtrag (1938). — WASHINGTON, H. S.: The Charnockite Series of Igneous Rocks. *Amer. J. Sci.* Bd. 12 (1916) S. 323.

Dr. ARNO SCHÜLLER, Berlin N 54, Kastanien-Allee 66.

Aus dem Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

## Zur Kristallehemie des Zinnsteins (Kassiterit)\*.

Von

WERNER NOLL.

Mit 4 Textabbildungen und 20 Diagrammen.

(Eingegangen am 19. Oktober 1948.)

### Inhaltsübersicht.

	Seite
A. Einleitung . . . . .	593
I. Literatur . . . . .	594
II. Problemstellung . . . . .	596
III. Untersuchungsgut . . . . .	597
B. Experimenteller Teil . . . . .	598
I. Untersuchung des Zinnsteins auf Fremd Beimengungen . . . . .	598
a) Mikroskopische Untersuchung im Auflicht . . . . .	598
b) Unmittelbare Spektrographie des Zinnsteins . . . . .	600
c) Chemische Aufschlußverfahren . . . . .	601
d) Spektralanalytische Untersuchung der Fraktionen des chemischen Aufschlusses . . . . .	602
e) Röntgenuntersuchungen . . . . .	603
II. Untersuchung einzelner, aus den Zinnsteinen isolierter Fremdphasen . . . . .	609
a) Fremdphasen mit Rutilgitter . . . . .	609
1. Betrachtungen zum Chemismus . . . . .	609
2. Diskussion der Gitterbeziehungen . . . . .	612
3. Zur Frage Trirutil—Monorutil . . . . .	616
b) Sonstige Fremdphasen . . . . .	619
C. Folgerungen . . . . .	620
Einfluß der Fremdphasen auf einige physikalische Eigenschaften des Zinnsteins	620
Zusammenfassung . . . . .	623

### A. Einleitung.

Während künstliches kristallines  $\text{SnO}_2$  farblos ist, findet sich Zinnstein in der Natur fast stets mehr oder weniger stark gefärbt, wobei die Farbe alle Abstufungen von hell-honiggelb über gelbbraun, rotbraun, dunkelbraun bis tief-schwarzbraun aufweisen kann. Manche Zinnsteine sind sogar so dunkel, daß sie sich schon deutlich opak verhalten und gelegentlich sogar metallartigen Glanz aufweisen (z. B. Zinnstein von Usakos, im ehemaligen Deutsch-Südwestafrika). Doch gibt es auch in der Natur hier und da fast farblose Varietäten, wie z. B. in St. Christoph (Erzgebirge) und Arandis (im ehemaligen Deutsch-Südwestafrika).

Als nächstliegende Erklärung für diese starken Farbverschiedenheiten der natürlichen Zinnsteine bietet sich, gemäß dem stets wechselnden natürlichen Entstehungsprozeß, die Annahme von wechselnden Mengen von Fremdbestandteilen, wie eine kurze Übersicht über das wichtigste Schrifttum zeigen möge.

\* Als Dissertation von der Chemischen Fakultät der Technischen Hochschule Darmstadt angenommen am 4. 7. 1944.

## I. Literatur.

a) Ältere Arbeiten<sup>1</sup>.

1. *Zinnerz aus Zinnwald* (Erzgeb.) Anal. PETERSEN [Jahresber. Bd. 20 (1866) S. 9]:  $\text{SnO}_2 = 88,04\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 4,49\%$ ,  $\text{MnO}_2 = 2,78\%$ .

2. Sehr dunkler Zinnstein aus *Schlaggenwald* (Erzgeb.). Anal. F. BECKE [TSCHERMAKS Min. Mitt. (1877), S. 260]:  $\text{SnO}_2 = 98,74\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,12\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 0,19\%$ ,  $\text{CaO} = 0,41\%$ .

3. F. A. GENTH [Proc. Am. Phil. Soc. Bd. 24 (1877) S. 29] hat eine Reihe *mexikanischer Zinnsteine* (besonders aus Durango) untersucht, die sich zum Teil durch einen hohen Fe-Gehalt auszeichnen. Die interessantesten Analysendaten seien nachfolgend gebracht:

CuO . . . . .	Spur	—	0,07	—	0,11	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	Spur	—	—	2,11	Spur	—
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	4,12	5,62	5,82	5,45	11,56	12,73
SiO <sub>2</sub> . . . . .	2,70	0,23	1,07	0,66	0,57	0,52
SnO <sub>2</sub> . . . . .	92,84	93,98	93,01	92,09	86,99	86,81
Gl. Verl. . . . .	0,43	0,24	0,27	0,07	0,20	0,34

4. Zinnstein aus *Altenberg* (Erzgeb.). Anal. M. DITTRICH bei J. KÖNIGSBERGER und O. REICHENHEIM [N. Jb. Min. usw. II (1906), S. 31]:  $\text{SnO}_2 = 98,94\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,53\%$ ,  $\text{TiO}_2 = 0,53\%$ .

5. Zinnerz aus *Bauchi* (Nordnigeria) [N. Jb. Min. usw. I 1907, S. 79]:  $\text{SnO}_2 = 81,3\%$ ,  $\text{MgO} = 0,35\%$ ,  $\text{FeO} = 6,36\%$ ,  $\text{PbO} = 0,25\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,60\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 1,0\%$ ,  $\text{TiO}_2 = 5,46\%$ .

6. Rötlicher Zinnstein aus *Schlaggenwald* (Erzgeb.) Anal. R. J. MEYER und T. H. LIEBISCH [Sitzber. Berliner Akad. (1911) S. 422]:  $\text{SnO}_2 = 99,33\%$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,17\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 0,13\%$ ,  $\text{TiO}_2 = 0,44\%$ .

7. *Spektrographisch* wurden von EBERHARD [Sitzber. Berliner Akad. (1908) S. 851; [1910] S. 404; [1911] S. 419] in Zinnsteinen aus *Zinnwald*, *Mariasschein*, *Schlaggenwald* (Erzgeb.), *Ivigut* (Grönland) und aus dem *Onongebiet* (Transbaikalien) folgende Elemente gefunden: Sc, Al, Ca, Cu, Fe, Nb, Si, Ti, W, Ga, In, Mn, Cr, K, Mo, Sr, Ta, Zr.

## b) Neuere Arbeiten.

1. A. HADDING [Z. anorg. Chem. Bd. 123 (1922) S. 171] fand *röntgenspektroskopisch* im Kassiterit von *Finbo* bei Falun: Ta, Mn, Zn, ferner Ge in deutlicher Menge.

Besonders intensiv haben *russische Autoren* auf diesem Gebiet gearbeitet:

2. J. LARINOV und J. M. TOLMACEV [C. R. Doklady Ac. Sci. UdSSR. Bd. 15 (1937) S. 303] fanden *spektroskopisch* in Kassiteriten Turkestans As, V, Nb, Ta, Zr, Mn, sowie kleinere Mengen Be, Ge, In, Ga, Y, Ni, Pb, Cu, Cr.

3. J. D. BORNEMANN-STARINKEVITSCH [C. R. Doklady Ac. Sci. UdSSR. Bd. 24 (1939) S. 353] beschreibt eine chemische Analysenmethode für Zinnstein (Aufschluß mit Borax), mittels derer in zwei Zinnsteinen aus dem *Kalbin-Gebirge* (Sibirien) folgendes gefunden wurde:

SnO <sub>2</sub> . . . . .	96,97%	97,64%	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	1,22%	1,06%
SiO <sub>2</sub> . . . . .	0,06%	0,10%	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,74%	0,81%
TiO <sub>2</sub> . . . . .	0,23%	Spur	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,55%	0,35%
ZrO <sub>2</sub> . . . . .	0,15%	Spur	MnO . . . . .	0,03%	0,05%

4. S. A. BOROVICK und J. D. GOTMAN [C. R. Doklady Ac. Sci. UdSSR. Bd. 23, Nr. 4, (1939) S. 351] untersuchten *spektralanalytisch* 27 Zinnsteine verschiedenster Vorkommen Rußlands auf seltenere Elemente. Sie fanden:

α) In pegmatitischen Zinnsteinen: Nb, Ta, Zr, Fe, Mn, Ga, Be, Hf.

β) In Zinnsteinen aus Quarz- und Feldspatgängen: V, Zr, Al, Fe, Ti.

γ) In Zinnsteinen sulfidischer Lagerstätten: V, W, In, Mn.

δ) In einigen farblosen Zinnsteinen lediglich Spuren von Fremdelementen.

<sup>1</sup> Vgl. DOELTERS Handbuch der Mineralchemie, Bd. 2, S. 1.

5. Einige weitere Zinnsteinanalysen aus der neuesten russischen Literatur waren nur im Auszug zu erhalten (N. Jb. f. Min.):

a) Nach Sawodskaja Laborat. Bd. 6., S. 644 wurden bei der Zinnbestimmung im Zinnstein folgende weitere Elemente gefunden: Zr, Nb, Ta, W, Mo, Pb, Ca, Sb, Th, Fe und Ti. (Zinnbestimmung mit Phenylarsinsäure, weitere methodische Angaben nicht ersichtlich.)

b) In Mikrochemie Bd. 23 (Moskau, Institut für Mineralrohstofforschung) findet sich ein Hinweis auf das Vorhandensein von Nb und Ta im Kassiterit.

Nach vorstehenden Angaben enthalten die natürlichen Zinnsteine also die verschiedenartigsten Elemente in teils beträchtlicher Menge. Unter diesen befinden sich auch solche, die sehr wohl die beobachtete Färbung der Zinnsteine verursachen könnten, wie z. B. Fe, Mn, V. In welcher *Form* diese allerdings im Zinnstein anzunehmen wären, geht aus den Literaturangaben, in denen fast durchweg nur von der *bruttochemischen* Zusammensetzung der Zinnsteine die Rede ist, in keinem Fall hervor, obwohl gerade dies von besonderer Bedeutung wäre. Hierzu lehren die allgemeinen mineralogischen Erfahrungen<sup>1</sup>:

1. Die Fremdbestandteile liegen als *Einschlüsse*, d. h., als dem Trägergitter *fremde* Einlagerungen im Zinnstein vor. Es handelt sich also um gänzlich *passiv* im Verlauf des Wachstums des Trägergitters von diesem umwachsene und eingehüllte Materie aller Dispersitätsgrade und Aggregatzustände.

2. Die Fremdbestandteile liegen im Trägergitter irgendwie *gittergebunden* vor, d. h. es handelt sich um dem Trägergitter *verwandte* Einlagerungen, und zwar können diese sein

a) *echt-isomorph* (*totalisomorph*) (dreidimensionale Strukturanalogien) oder

b) *partiell-isomorph* im Sinne von A. NEUHAUS<sup>2</sup>, d. h. nur *ein Teil* der Gitterelemente ist analog.

Nach 2a können die Fremdbestandteile sowohl atomdispers als auch (z. B. wenn entmischt) submikro-, mikro- bis makrodispers sein, nach 2b ist echte atomdisperse Einlagerung nicht möglich, sondern nur quasiatomare, submikro-, mikro- und makrodisperse Verteilung.

In der Literatur werden diese Fragen bisher kaum diskutiert. Das ist für die ältere Untersuchungsperiode (bis zum 1. Weltkrieg) verständlich, da sie nicht über leistungsfähige diesbezügliche Untersuchungsmethoden (Auflichtmikroskopie, mechanische Phasenanalyse und Röntgenographie) verfügte. Es muß daher angenommen werden, daß die älteren Autoren vielfach wenig homogenes Material analysiert haben, was sich unter anderem schon darin zeigt, daß beim Aufschluß des Zinnsteins z. B. Rückstände bis zu 6% der Einwaage angegeben werden. Infolge der allgemein benutzten sehr aggressiven pyrochemischen Aufschlußverfahren sind zweifelsohne in den allermeisten Fällen auch noch wesentliche Anteile von Nebengemengteilen mit aufgeschlossen worden und in den Analysengang gelangt. Da hiervon sowohl die gitterfremden Einschlüsse, als auch die gitterverwandten Einlagerungen betroffen sein dürften, so bleibt naturgemäß jeder sichere Rückschluß aus dem Bruttochemismus auf eventuelle Isomorphiebeziehungen zweifelhaft. Ferner sind sicher viele Ergebnisse infolge der damals noch geringen Kenntnis der analytischen Verfahren zum Nachweis der selteneren Elemente ungenau bzw. unvollständig.

<sup>1</sup> SCHNEIDERHÖHN, H.: Mh. Min. (1943) S. 1. (A).

<sup>2</sup> NEUHAUS, A.: Partiiell-isomorphe Systeme Z. Kristallogr. Bd. 105, S. 212.

In den angeführten *neueren* Arbeiten dürfte die *Nachweisgenauigkeit* und *zuverlässigkeit* der *einzelnen Elemente* im allgemeinen zwar gewährleistet sein. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, daß auch in diesen Fällen eine sorgfältige *Untersuchung* des Materials auf *Homogenität* allgemein *unterblieben* ist, so daß die Ausdeutung des Bruttochemismus dahingestellt bleiben muß.

Zur *Färbung* selbst wurde schon frühzeitig angenommen, daß sie irgendwie durch den *Fe-Gehalt* der Zinnsteine verursacht wird<sup>1</sup>. Hierfür spricht rein qualitativ auch der Großteil der bisher bekannten Zinnsteinanalysen. Demgegenüber steht jedoch die Feststellung einer Autorität wie F. BECKE<sup>2</sup>, nach dem ein sehr dunkel gefärbter Zinnsteinkristall (aus Schlaggenwald i. Erzgebirge) nur 0,12%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  enthielt! Hierbei ist besonders hervorzuheben, daß gerade dieser Autor im Gegensatz zu den übrigen, seine Zinnsteinproben, soweit dies mit den damaligen Mitteln möglich war, optisch sorgfältig auf Homogenität untersucht hat. Ähnliches, wie F. BECKE, stellte auch A. DITTMANN<sup>3</sup> fest, der zur Ermittlung der färbenden Substanz im Zinnstein Präparate aus Ehrenfriedersdorf (Erzgebirge) 2 Stunden lang auf Rotglut erhitzte, wobei einzelne gefärbte Zonen des Kristalls heller wurden und sich schließlich völlig entfärbten. Der Verfasser schließt daraus, daß die Färbung *nicht* durch Fe bedingt sein kann, da man sonst erwarten müßte, daß durch Steigerung der Oxydationsstufe beim Erhitzen dunklere Farbtöne entstehen.

Aus alledem folgt, daß, wenn einerseits 12% Fe enthaltende (Durango, Mexiko), andererseits 0,12% Fe enthaltende Zinnsteine ähnliche Farbtiefe haben können, der Eisengehalt entweder überhaupt keine wesentliche Bedeutung für die Farbe hat, oder daß es *verschiedenartige Färbungsmöglichkeiten* geben muß. So wäre z. B. in Analogie zum  $\text{NbO}_2$  eine Farbvertiefung des Zinnsteins lediglich infolge *Sauerstoff-Unterschusses* im Zinnsteingitter zu erwägen (Näheres hierüber S. 622).

## II. Problemstellung.

Nach vorstehendem ergibt sich als natürliche Aufgabe, diesem Färbungsproblem unter Zuhilfenahme moderner und leistungsfähiger Untersuchungsmethoden sowohl vom chemischen, als auch vom kristallkundlichen Standpunkt aus nachzugehen. Außer über die Zinnsteinfärbung lassen sich hierdurch Auskünfte erwarten über das öfter schwankende Verhalten der Zinnsteine selbst ein- und derselben Lagerstätte bei der flotativen und magnetischen Aufbereitung. Die Untersuchung hatte somit zum Ziel:

1. Bestimmung des Bruttochemismus der Fremdbestandteile.
2. Bestimmung ihrer Einlagerungsart, d. h.
  - a) ob gitterfremder Einschluß oder
  - b) ob Trägergitter-verwandter Einbau irgendwelcher Art.
3. Bestimmung des Dispersitätsgrades (d. h. makrodisperse, mikrodisperse, submikrodisperse oder atom-quasiatomdisperse Verteilung der Nebengemengteile.
4. Soweit die Fremdbestandteile in selbständiger Phase vorliegen, Bestimmung ihrer *kristallographischen Natur*.

<sup>1</sup> DOELTER: Handbuch der Mineralchemie, Bd. II/1, S. 182.

<sup>2</sup> Ia, Analyse 2.

<sup>3</sup> Diss. Heidelberg 1910.

## III. Untersuchungsgut.

Das zur Untersuchung gelangte Material stammte vornehmlich aus europäischen und afrikanischen Lagerstätten. Es sei im folgenden ausgeführt.

Tabelle 1. *Untersuchungsgut.*

1. Zinnstein aus Katanga Muika (Kongogebiet), bräunlich, inhomogen.
2. Zinnstein aus Ruanda-Nordost (Gatsibu) (ehem. D.-Ostafrika), ziemlich hell.
3. Zinnstein aus Ruanda-West (Lutsiro) (ehem. D.-Ostafrika), hell.
4. Zinnsteinkonzentrat der Rukuba-Tin Mining Co., N. Nigeria, sehr dunkel, fast schwarz.
5. Zinnstein aus Ruanda-Lugaga (ehem. D.-Ostafrika), braun, etwas inhomogen.
6. Zinnerz aus Otjimbojo (ehem. D.-Südwestafrika) (Sammlung RAMDOHR), hell- bis dunkelbraun.
7. Zinnerz (Miarole) aus Otjimbojo (ehem. D.-Südwest-Afrika), mit Brauneisen durchsetzt.
8. Zinnstein aus Zinnwald (Erzgebirge), fast schwarz, homogen.
9. Zinnstein aus Schlaggenwald (Erzgebirge), hell-mittelbraun, etwas inhomogen.
10. Zinnstein aus Geyer (Erzgebirge), ziemlich dunkel gefärbtes, stark verwachsenes Material.
11. Zinnstein aus Usakos, Turmalinrube Klein (ehem. D.-Südwestafrika), schwarz, stark kataklastisch.
12. Zinnstein vom Weg Johann-Albrechtshöhe—Karibib (ehem. D.-Südwestafrika), sehr hell, fast farblos.
13. Zinnstein aus Haut-Katanga-Busanga (Kongogebiet), braun, Färbung stark inhomogen.
14. Zinnstein aus Ruanda-West (Lutsiro) (ehem. D.-Ostafrika), sehr dunkel, etwas inhomogen.
15. Zinnstein aus Pittkäanta (Finnland), dunkelbraun.
16. Zinnstein aus Altenberg (Erzgebirge), stark inhomogen, von Roteisen durchsetzt, sehr leicht bröckelnd.
17. Zinnstein aus Los Reyes (Spanien), schwarzgrau, teilweise metallisch glänzend.
18. Zinnsteinkonzentrat aus Tannenbergtal (Erzgebirge), Herdprodukt, Zinnsteinkörner fast schwarz.
19. Bräunlicher Zinnstein aus Carbolino (Galicien-Spanien) stark mit Glimmer durchsetzt.
20. Fast farbloser Zinnstein aus der Grube Annaberg bei Arandis (ehem. D.-Südwestafrika).
21. Zinnsteinkörner aus Sailos-Gully (Herberton Distr. Neu-Südwaes, Australien), dunkelgraue Rollstücke.
22. Schwarzer Zinnstein 20 km NO-Naragula (Bauchi-Nigeria).
23. Schwarze Zinnsteinkristalle aus Seifen der Usubi-Tin Ltd. (Swaziland-Rhodesien).
24. Schwarze Zinnsteinkristalle aus zersetztem Granit von Zamplasst (Transvaal).
25. Dunkelbraune Zinnsteinkristalle aus der Grube Annaberg bei Arandis (ehem. D.-Südwestafrika).
26. Farblose bis rotgefärbte Zinnsteinkristalle aus Nettles Creek (Nord-Queensland, Australien).
27. Körnig-kristalline braunschwarze Zinnsteinmasse aus Rittersgrün (Erzgebirge).
28. Dunkelbrauner Zinnstein aus La Estammera (Spanien).
29. Zinnsteinkonzentrat aus Gottesberg (Erzgebirge), Schwerefraktion, erhalten durch Zentrifugieren mit ROHRBACHScher Lösung ( $D = 3,5$ ).
30. Handgesicherter Zinnstein aus „gutem“ Bruchhaufwerk der Christopher Weitung (Altenberg i. Erzgebirge), 180-m-Sohle. Schwerefraktion, erhalten durch Zentrifugieren mit CLERICIScher Lösung ( $D = 4,1$ ).
31. Schwarzes Zinnsteinkonzentrat der Rukuba-Tin Mining Co., Nigeria.
32. Schwarzbraune Zinnsteinkristalle aus Kiambi (Kongo), mit Kalkspat durchsetzt.
33. Schwarze Zinnsteinkristalle aus Cornwall (England).
34. Schwarze Zinnsteinkristalle aus einem Pegmatit Südrhodesiens (Viktoria-Distr.).
35. Braunschwarze Zinnsteinseifen vom Kagerafluß (Ruanda-Pegmatit) (ehem. D.-Ostafrika).
36. Handgesicherter Zinnstein aus „strengem“ Haufwerk der Rolle 4 „Kreutzer Gebiet“ (Altenberg i. Erzgebirge), 180-m-Sohle. Schwerefraktion, erhalten durch Zentrifugieren mit CLERICIScher Lösung ( $D = 4,1$ ).

## B. Experimenteller Teil.

### I. Untersuchung des Zinnsteins auf Fremd Beimengungen.

#### a) Mikroskopische Untersuchung im Auflicht.

Zur Untersuchung auf *Homogenität* wurden von den vorstehend aufgeführten Zinnsteinproben *Anschliffe* hergestellt und diese *auflichtmikroskopisch* untersucht. Die Auflichtmethode besitzt im vorstehenden Falle vor der Durchlichtmethode den Vorrang, weil sie Einlagerungen von hoch lichtbrechenden und stark absorbierenden Fremdphasen im Zinnstein, z. B.  $\text{TiO}_2$ , noch gut zu erkennen gestattet, während dies für die Durchlichtmethode im allgemeinen nicht mehr zutrifft. Das gilt insbesondere auch für kleinste Teilchen. Die Untersuchungen wurden mit dem Erzmikroskop MOP von Leitz bis zu 1200facher Vergrößerung (Objektivvergrößerung =  $100\times$ , Okularvergrößerung =  $12\times$  [Immersionssystem]) durchgeführt. Auf diese Weise ließen sich Einschlüsse von  $0,3\ \mu$  Dicke und  $0,8\ \mu$  Länge noch sicher erkennen.

*Ergebnisse.* Die Mehrzahl der Zinnsteine ließ trotz sorgfältigen Absuchens der Anschlifffläche bei dieser starken Vergrößerung keine Inhomogenität erkennen. Abweichend von diesem Befund verhalten sich die folgenden Proben:

*Zinnstein 2 (Ruanda).* Anschlifffläche zeigt stellenweise kleinere, unorientierte, etwas heller grau als Zinnstein reflektierende Einlagerungen von der Größe  $\sim 3-10\ \mu$ .

*Zinnstein 11 (Usakos, im ehemaligen Deutsch-Südwestafrika).* Sehr häufig spinelartige, *orientierte* bis  $2\ \mu$  große, meist allerdings an der Grenze der Sichtbarkeit ( $0,3\ \mu$  und kleiner) liegende Fremdeinlagerungen (Nebengemengteile). Sie reflektieren etwas heller grau als Zinnstein und gehen mitunter in gröbere, etwa  $5-10\ \mu$  große, unorientierte Einlagerungen, teils mit gerader Kantenbegrenzung über. Die Abb. 1 (Skizze) soll einen Eindruck von diesem Anschliffbild vermitteln.

*Zinnstein 14 (Ruanda-West).* Kataklastisch, in Spältchen des Zinnsteins ist  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  abgelagert. Ganz vereinzelt heller grau reflektierende, gröbere, unorientierte Einlagerungen von  $3-10\ \mu$  Größe.

*Zinnstein 16 (Altenberg).* Sehr viel Roteisen im kataklastischen Zinnstein in Spältchen und Haarrissen nachträglich abgelagert. Ferner geringfügige makroskopisch sichtbare Einschlüsse von Gilbertit (Muskovit).

*Zinnstein 17 (Los Reyes).*  $\frac{1}{2}-5\ \mu$  große, stäbchenartige, etwas heller grau als Zinnstein reflektierende Einlagerungen, die streng parallel zu einer Wachstumskante des Zinnsteins orientiert sind; ferner parallele, etwas dunklere, bräunlich reflektierende breite Bänder mit scharfer Zwillingsstreifung über die ganze Oberfläche des Schliffes verteilt (s. Skizze Abb. 2).

*Zinnstein 24 (Zamplasst).* Im Anschliff waren neben gröberen, etwas heller grau als Zinnstein reflektierenden, unorientierten Einlagerungen ( $\sim 5\ \mu$ ) sehr kleine ( $\sim \frac{1}{2}\ \mu$ ) orientierte Spindelchen erkennbar. Von letzteren war jedoch nicht sicher, ob es sich nicht um falsche, durch Beugung hervorgerufene, also rein optische Reflexe handelte.

*Zinnstein 28 (La Estammera).* Stellenweise gröbere ( $3-10\ \mu$  große), unorientierte, etwas heller grau als Zinnstein reflektierende, Einlagerungen, daneben ganze Scharen von, an der Sichtbarkeitsgrenze liegenden, parallel orientierten Spindelchen gleicher Reflektionsfarbe.

**Zinnstein 31 (Rukuba Tin).** In angeschliffenen Körnchen des Konzentrats teils größere, teils kleinere  $2-15\ \mu$  große unorientierte, etwas heller grau als Zinnstein reflektierende Einlagerungen.

**Zinnstein 34 (Süd-Rhodesien).** Wenig größere ( $5-10\ \mu$  große) etwas heller grau reflektierende unorientierte Einlagerungen.

Ferner wurden sehr schöne spindelförmige, etwas heller grau als Zinnstein reflektierende, orientierte Einlagerungen in zwei Präparaten beobachtet, die nur im Anschliff zur Verfügung standen. Es handelt sich um ein dunkles, körniges Zinnsteinkonzentrat von den Arno-Hills, Bauchi-Plateau (Nigerien), von Herrn Prof. RAMDOHR zur Verfügung gestellt, und um ein durch Zentrifugieren mit CLERICISCHER Lösung ( $D = 4,1$ ) angereichertes Konzentrat schlecht flotierbaren



Abb. 1. (Zinnstein 11.)

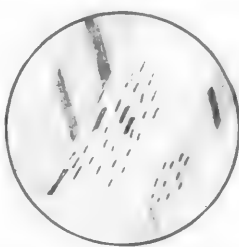


Abb. 2. (Zinnstein 17.)

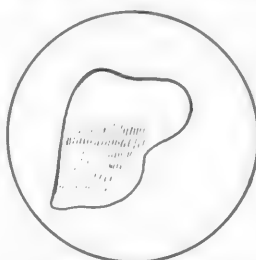


Abb. 3. (Altenberger „Schwärze“.)

Abb. 1—3. Orientierte Entmischungen im Zinnstein (Teilchengröße bis  $5\ \mu$ ).

Zinnsteins (sog. „Schwärze“) der Zwitterstock A.G., Altenberg i. Erzgebirge, Teilchengröße von  $2\ \mu$  abwärts. Von letzterem Präparat soll die Abb. 3 (Skizze) einen Eindruck vermitteln.

Einige ebenfalls nur als Anschliffe verfügbar gewesene Zinnsteine australischer und südamerikanischer Lagerstätten zeigten keine Besonderheiten.

**Zusammenfassend** kann zur erzmikroskopischen Untersuchung folgendes gesagt werden:

In mehreren, und zwar insbesondere sehr dunklen Zinnsteinen, wurden heller reflektierende, teils unorientierte größere, teils orientierte kleine, meist stäbchen- bis spindelförmige Einlagerungskörper festgestellt. Ihr *Farbton* war in allen Fällen ein helles Grau-weiß (etwas heller als Zinnstein). Der Helligkeitsgrad schien in allen Fällen gleich zu sein, doch war es wegen der Kleinheit der Einlagerungskörperchen oft schwer, die Helligkeit hinreichend zu beurteilen. Dem Anschliffbilde gemäß dürfte es sich besonders im Fall der *orientierten Einlagerungen um Entmischungskörperchen* einer ursprünglich homogenen Phase handeln. Da die sichtbaren Teilchen ungefähr  $5\ \mu$  abwärts bis an die Grenze der Sichtbarkeit aller Größen aufweisen, kann vermutet werden, daß auch *unterhalb der optischen Auflösbarkeitsgrenze weitere Abstufungen der Teilchengröße*, möglicherweise bis zu atomaren bzw. quasiatomaren Größenordnungen hinab, vorhanden sind. Das besagt also, daß auch Zinnsteine mit im Auflicht homogen erscheinender Oberfläche sehr wohl noch *submikroskopische* Einlagerungen enthalten können, ja, sehr wahrscheinlich sogar enthalten werden. Besonders betont sei, daß gerade die *dunkel gefärbten* Zinnsteine mikroskopisch *sichtbare*

Einlagerungen aufweisen. Die dunkel gefärbten Zinnsteine dürften die im Anschliff gefundene Fremdphase also offensichtlich in *besonderer Menge* enthalten. Mit ihr wäre demnach also *eine häufige Färbungsursache* der natürlichen Zinnsteine gefunden.

Daß aber nicht nur die Menge, sondern auch der *Verteilungszustand* (atomdispers  $\rightarrow$  makrodispers) der Fremdeinlagerungen für die Farbtiefe von Einfluß ist, darüber gibt folgender Versuch Aufschluß:

Der sehr dunkle Zinnstein 11 (Usakos), der, wie mitgeteilt, im Auflichtbild (s. weiter oben) sehr kleine, an der Grenze der Sichtbarkeit liegende orientierte Entmischungsspindelchen aufwies, wurde im bedeckten Porzellantiegel 24 Stunden auf 1000° erhitzt, langsam erkalten gelassen und dann wiederum auflichtmikroskopisch untersucht. Es zeigte sich diesmal eine deutliche Aufhellung der Farbe (erkenntlich an den starken Innenreflexen) bei gleichzeitiger starker *Vergrößerung* und *Vermehrung* der orientierten *Entmischungskörperchen*. Die Erscheinung läßt sich so erklären, daß sich unter dem Einfluß der hohen Temperatur die Platzwechselgeschwindigkeit der Nebengemengteile unter Eintreten von *Sammelkristallisation* vergrößert hat (Temperierungseffekt).

Aus vorstehendem ergeben sich folgende Erkenntnisse:

1. Da in allen Fällen Reflexionsfarbe und -helligkeit übereinstimmen, kann angenommen werden, daß es sich bei den sichtbaren Einlagerungskörperchen durchweg um *dieselbe Kristallphase* handelt, deren Chemismus naturgemäß im Rahmen des isomorphen Austausches variieren kann.

2. Da der Dispersitätsgrad dieser Nebengemengteile im Zinnstein in der Regel so hoch ist, daß durch mechanische Verfahren eine Trennung vom Zinnstein nicht zu erreichen ist, wird das Ergebnis einer Zinnsteinanalyse weitgehend durch den Chemismus dieser Nebengemengteile bestimmt.

3. Da die Entmischungskörperchen meist *orientiert* im Zinnstein eingelagert sind, ist anzunehmen, daß sie strukturelle Beziehungen zum Zinnsteingitter besitzen.

Die nächste Aufgabe bestand darin, den *bruttochemischen* Nachweis der Fremdbestandteile der Zinnsteine zu führen und insbesondere zu versuchen, durch geeignete Verfahren eine Trennung der auflichtmikroskopisch festgestellten, orientiert eingelagerten, Kristallphase vom Zinnstein zu erreichen.

#### b) Unmittelbare Spektrographie des Zinnsteins.

Zur bruttochemischen Bestimmung der Fremdelemente im Zinnstein wurde die Spektralanalyse als geeignetes und im neuesten Schrifttum (besonders im russischen) durchweg benutzte Methode angewandt. Vorliegende Untersuchung lehnte sich in erster Linie an die von GOTMAN und BOROVICK<sup>1</sup> an, die den Zinnstein ohne vorherigen Aufschluß der Spektralanalyse unterwarfen. Bei einer solchen unmittelbaren spektralanalytischen Untersuchung stellte sich jedoch bald heraus, daß infolge des Zinnüberschusses eine sichere Identifizierung aller Linien der Spektrogramme sehr fraglich ist. Es erschien daher zweckmäßig, die Hauptmasse des störenden Sn fortzuschaffen. Allerdings war auch dann bei den immer noch äußerst komplizierten Diagrammen letzte Verfeinerung der Auswertetechnik geboten.

<sup>1</sup> GOTMAN u. BOROVICK: C. R. Doklady Ac. Sci. UdSSR. Bd. 23, Nr. 4 (1939) S. 351.

*c) Chemische Aufschlußverfahren.*

Da im vorstehenden Fall es sich nicht darum handelte, Sn quantitativ zu bestimmen, sondern Sn unter möglicher Schonung der auflichtmikroskopisch festgestellten Fremdphasen von diesen abzutrennen, mußte ein für *diese Zwecke* geeignetes Aufschlußverfahren gesucht werden. Unter den verschiedenen im Schrifttum bzw. in den Lehrbüchern angeführten Methoden wurden einige für vorstehenden Zweck besonders geeignet erscheinende ausprobiert.

1. Es wurde zunächst mit *pyrochemischen Verfahren* (Aufschlüsse mit schmelzenden Alkalien) gearbeitet. Diese Verfahren wurden jedoch sehr bald wieder verlassen, weil ein nachträgliches Hinzukommen von Verunreinigungen durch Angriff des Tiegelmaterials nicht zu umgehen war. Das aber mußte unter allen Umständen vermieden werden.

2. *Chlorierender Aufschluß*. Wie  $\text{SiO}_2$  lassen sich Zinnstein und viele Oxyde der in ihm vermuteten Fremdelemente (Nb, Ta, Fe usw.) durch Chlor bei Gegenwart von Kohlenstoff bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (ungefähr  $400^\circ$ ) in die entsprechenden Chloride überführen. Es wurde nunmehr dieses Verfahren angewandt, obwohl eine unzerstörte Erhaltung der Zinnsteinfremdphase nicht gewährleistet war. Es stand jedoch zu hoffen, durch fraktionierte Destillation, diese in ihren Siedepunkten verhältnismäßig weit auseinander liegenden Chloride zu trennen. Besonders interessierte dieses Verfahren wegen seiner nahen Analogie zur natürlichen Zinnsteinbildung.

Die Versuche wurden in einem Aluminiumblockofen bei  $400^\circ$  unter Überleiten von Tetrachlorkohlenstoff durchgeführt und die Reaktionsprodukte in einer auf  $-80^\circ$  gekühlten Vorlage aufgefangen. Die Ergebnisse befriedigten jedoch nicht. Das Verfahren mußte wegen vielfach auftretender Schwierigkeiten (komplizierte Nebenreaktionen!), deren Beseitigung ohne weiteres nicht möglich schien, zunächst aufgegeben werden.

Als drittes, im Schrifttum verzeichnetes, Aufschlußverfahren für Zinnsteine wurde die *Reduktion mit Wasserstoff*<sup>1</sup> angewandt. Nach ihm soll sich Zinnstein bei Rotglut mit Wasserstoff zum Metall reduzieren lassen. Es wurde nunmehr zu diesem Verfahren übergegangen, und zwar wurde es in folgender Form angewandt:

Als Reaktionsgefäß diente ein 30 cm langes und 2 cm dickes Supremaxglasrohr (an den Enden 20/10 Normalschliffe). Dieses Rohr befand sich in einem elektrischen Chromnickeldraht-Röhrenofen (127 V, 90  $\Omega$ ). Ungefähr 2 g der sehr fein gepulverten Zinnsteinprobe wurde in einem unglasierten Porzellanschiffchen in das Reduktionsrohr gebracht, die Apparatur mit gereinigtem und getrocknetem Wasserstoff gefüllt und unter  $\text{H}_2$ -Durchleitung (3–5 Blasen je Sekunde) langsam angeheizt. Die Ofentemperatur wurde durch einen Reguliertransformator geregelt bzw. konstant gehalten. Zur Temperaturermittlung im Reaktionsraum diente ein Pt-Pt/Rh-Thermoelement mit geeichtem Millivoltmeter. Das Wasserstoffgas wurde einer Stahlflasche entnommen und nach Trocknung durch konz. Schwefelsäure durch die Apparatur geschickt.

Bei einer Temperatur von etwa  $600^\circ$  setzte die Reduktion deutlich ein, kenntlich an der Kondensation von Wasserdampf an der kälteren Ausgangsstelle

<sup>1</sup> HAMPE, W.: Chem. Ztg. Bd. 11 (1877) S. 19.

des Reaktionsrohres. Bei etwa 700° lief sie gerade mit der rechten Geschwindigkeit, so daß diese Temperatur nach einigen weiteren Versuchen bei noch höheren Temperaturen als günstigste Versuchstemperatur bei allen Versuchen beibehalten wurde. Als Reduktionszeit hat sich nach mehreren Versuchen 1 Stunde als ausreichend erwiesen. Das Reaktionsprodukt wurde nach beendeter Reduktion im Wasserstoffstrom erkalten gelassen (4 Stunden). Es bestand in der Regel teils aus silberglänzenden Zinnkügelchen, teils aus grauer schwammiger Masse. Diese Produkte wurden in einem 200 cm<sup>3</sup> Rundkolben durch Kochen mit 100 cm<sup>3</sup> 21%iger Salzsäure am Rückflußkühler gelöst. In der Regel nahm dieser Vorgang 2 Tage in Anspruch. Nach völligem Auflösen der metallischen Anteile blieb in fast allen Fällen ein hellgrauer bis schwarzer, hochdisperser *Niederschlag* zurück, der in quantitativen Filtern (Blaubandfilter von SCHLEICHER und SCHÜLL) filtriert, mit destilliertem Wasser bis zur neutralen Reaktion der Waschflüssigkeit ausgewaschen und dann getrocknet wurde. Die anfallende Menge an Rückstand schwankte bei den einzelnen Versuchen größenordnungsmäßig zwischen 0,1 und 100 mg (bei 2 g Ausgangsprodukt). Die Filtrate der Rückstände wurden eingedampft.

d) *Spektralanalytische Untersuchung der Fraktionen des chemischen Aufschlusses.*

Die Rückstände und die eingedampften Filtrate wurden nunmehr gesondert der Spektralanalyse unterworfen, und zwar wurden sie in dieser Untersuchungsphase im *Gleichstromlichtbogen* (140 V, 6 A) zwischen zwei Kohleelektroden (homogen gereinigte Kohlen von Zeiß) verdampft. Spektrograph: Q 24 von Zeiß, Spalthöhe 4 mm, Spaltbreite 0,02 mm. Die Belichtungszeit betrug in jedem Fall 5, 10 und 25 Sek. Die Auswertung der Spektren erfolgte zunächst mit dem Meßmikroskop von Zeiß unter Zuhilfenahme einer Dispersionskurve des Q 24 und des Linienatlas von KAYSER und RITSCHL.

*Ergebnis.* In den *Rückstandsspektren* der untersuchten Zinnsteine wurden die Linien von Sn, Al, B, Be, Mg, Fe, Ti, Nb, Ta, Mn, W, Si, Co, V und Mo mit wechselnder Intensität, in den *Filtratspektren* die Linien von Sn (stark), Fe, Mn und Ti gefunden.

Hieraus folgt, daß vor allem im *Rückstand* die im *Zinnstein* enthaltenen *Fremdelemente stark angereichert* enthalten sind. Den *Zinnsteinrückständen* soll daher in den folgenden Untersuchungen die *Hauptaufmerksamkeit* gelten.

Die nächste Aufgabe bestand nun darin, daß jedes in Frage kommende Element geeignete Linien aufzusuchen, die sich sowohl durch große Genauigkeit (keine Koinzidenzen) auszeichnen, als auch durch genügende Empfindlichkeit (einfache Anregungsbedingungen) einen Nachweis auch von Spuren sicherstellen, sowie durch Intensitätsschätzung einen ungefähren Anhaltspunkt über die Konzentration des einzelnen Elements gestatten. Zu diesem Zweck wurden Vergleichsspektren mit SnO<sub>2</sub> (Merck) als Vergleichssubstanz unter gleichen Bedingungen aufgenommen und der Abstand der in Frage kommenden Linien von den Zinnlinien mit einem Meßmikroskop auf 0,003 mm genau festgelegt. Die zur Auswertung der Rückstandsspektren hauptsächlich verwandten Spektrallinien hatten die in Tabelle 2 angegebenen Wellenlängen.

Die Verwendung dieser Meßlinien gestattete nunmehr eine einwandfreie Auswertung der Spektrogramme mit Hilfe des Meßmikroskops. Da fast alle Spektro-

Tabelle 2. Analysenlinien.

Al . . . . .	3082,2 Å	Ti . . . . .	2948,3 Å	Co . . . . .	3453,3 Å
Al . . . . .	3092,7 Å	Ti . . . . .	2956,1 Å	Mn . . . . .	2794,8 Å
B . . . . .	2496,8 Å	Nb . . . . .	2544,8 Å	Mn . . . . .	2798,3 Å
B . . . . .	2497,7 Å	Nb . . . . .	3094,2 Å	Mn . . . . .	2801,1 Å
Be . . . . .	2348,6 Å	Nb . . . . .	3130,8 Å	W . . . . .	2944,4 Å
Be . . . . .	3130,4 Å	Nb . . . . .	3195,0 Å	W . . . . .	2947,0 Å
Mg . . . . .	2795,5 Å	Ta . . . . .	2647,5 Å	Si . . . . .	2514,3 Å
Mg . . . . .	2852,1 Å	Ta . . . . .	2653,3 Å	Si . . . . .	2516,1 Å
Fe . . . . .	3020,6 Å	Ta . . . . .	2714,7 Å	V . . . . .	2507,8 Å
Fe . . . . .	3021,1 Å	Co . . . . .	3412,3 Å	V . . . . .	2526,2 Å
Ti . . . . .	2942,0 Å	Co . . . . .	3405,1 Å	Mo . . . . .	3132,6 Å

gramme *Eisenlinien* enthielten, wurden ferner die im Verlauf der Arbeit neu erschienenen Tabellen von FRITZ GÖSSLER (Jena 1942) (stark vergrößerte Wiedergabe des Eisen-Bogenspektrums mit eingezeichneter Lage der letzten Linien der wichtigsten Elemente) herangezogen. Ihre Anwendung war bei gleichen Ergebnissen wesentlich bequemer als obiges Verfahren. In einzelnen Fällen verbesserten sie überdies die Auswertung, indem sie die Auffindung von Ca, Bi, Cu, Ag, Cr, Sc, Zr, Li und Re, besonders im langwelligen Bereich der Spektrogramme, gestatteten.

Die einzelnen spektralanalytischen Befunde der Rückstände sind in Tabelle 3 unter Beifügung einer kurzen Charakteristik zusammengestellt.

*Tabellendiskussion.* Wie aus der Tabelle 3 ersichtlich, sind Sn, Fe und Si die in den Zinnsteinrückständen vorherrschend auftretenden Elemente. Dann folgen, nach fallender Menge geordnet, Ti, Mg, Mn, Nb, Al, Ta, W, Be, Ca, B und Cu. Die restlichen Elemente treten im allgemeinen nur spurenweise auf.

Auffallend ist zunächst, daß viele *Rückstände* zumindest *qualitativ* praktisch die *gleiche Zusammensetzung* haben. Weiter ergibt sich, daß *hellen* Zinnsteinen in der Regel eine *helle*, und *dunklen* Zinnsteinen eine *dunkle* Färbung des Rückstandes, sowie, daß einer *Intensivierung* der Zinnsteinfarbe eine *Vergrößerung der Rückstandsmenge* entspricht. Es scheint also eine allgemeine *direkte Beziehung* zu bestehen zwischen diesen Rückständen und der *Zinnsteinfärbung*. Extreme in dieser Hinsicht sind die Zinnsteine 12 (fast farblos — kein Rückstand) und Zinnstein 11 (fast schwarz — sehr viel dunkler Rückstand). Verfehlt wäre es, auf Grund des Befundes, die Farbe des Rückstandes und damit die des Zinnsteines mit dem mehr oder weniger starken Vorhandensein *eines* Elements (z. B. Eisen) in Zusammenhang zu bringen. Sie scheint vielmehr erst durch eine *Gruppe von Elementen*, deren Mengenverhältnis zueinander wechselt, bestimmt zu sein. So enthalten die durchweg sehr dunklen Zinnsteine vorherrschend die Elemente Sn, Fe, Mn, Nb, Ta und Ti im Reduktionsrückstand. (Die ebenfalls gelegentlich starken Gehalte besonders an Si, Al, Ca und Mg dürften jedoch nicht zu dieser Gruppe gehören, sondern aus mitgepulverten und durch das Reduktionsverfahren nicht in lösliche Verbindungen übergeführten Resten von Gangartmineralien [z. B. Muskovit, Quarz] stammen.)

#### e) Röntgenuntersuchungen.

Um nun festzustellen, ob die im Rückstand angereicherten Fremdelemente in diesem in einer oder mehreren *kristallinen Phasen* vorliegen, wurden *Röntgenuntersuchungen* (nach dem Verfahren von DEBYE-SCHERRER) angesetzt.

Tabelle 3. Spektralanalytisch

Nr.	Reduktionsrückstand		Sn	Al	B	Be	Mg	Fe	Ti	Nb
	Farbe	Menge								
1	grau	wenig	10	—	—	—	—	10	6	2
2	grau	wenig	10	—	—	6	6	6	10	3
3	hellgrau	sehr wenig	10	—	4	3	3	4	7	1
4	schwarzgrau	viel	8	5	2	2	7	10	5	5
5	grau	mittel	10	1	1	6	2	4	6	7
6	hellgrau	wenig	5	—	—	—	7	9	5	5
7	hellgrau	wenig	4	1	2	—	3	5	10	9
8	blauschwarz	viel	5	9	1	5	3	9	7	7
9	hell-blaugrau	sehr wenig	5	10	1	1	10	9	3	1
10	blaugrau	mittel	3	9	1	5	5	10	5	1
11	schwarz	sehr viel	5	5	—	—	1	9	3	9
12		kein Rückstand	—	—	—	—	—	—	—	—
13	grau	mittel	6	1	1	2	8	8	10	5
14	dunkelgrau	mittel	10	1	3	4	2	8	9	4
15	sehr hell	wenig	10	1	1	1	10	10	1	—
16	grau	viel	5	2	1	5	3	10	8	7
17	schwarzgrau	viel	8	5	1	5	5	10	9	8
18	schwarzgrau	sehr viel	9	9	5	—	3	10	8	1
19	hellgrau	sehr viel	9	7	1	—	5	6	4	—
20	hellgrau	wenig	8	3	1	—	6	2	—	—
21	schwarzgrau	mittel	9	5	1	—	3	4	3	—
22	dunkel-braungrau	mittel	9	7	1	—	2	3	9	4
23	schwarzgrau	mittel	9	6	1	—	5	1	2	4
24	schwarz	viel	4	9	1	—	6	2	—	10
25	grau	wenig	6	4	—	—	—	3	2	—
26	grau	sehr wenig	Keine charakteristischen							
27	grau	viel	10	9	1	—	—	9	5	—
28	blaugrau	mittel	10	10	—	—	—	1	9	4
29	grau	sehr viel	8	5	1	—	7	9	3	—
30	grau	viel	10	5	4	1	7	—	5	5
31	dunkelgrau	viel	10	7	4	—	6	3	7	6
32	braungrau	mittel	10	2	—	—	6	6	6	6
33	blaugrau	sehr wenig	9	6	2	—	4	2	6	6
34	braun	mittel	10	5	1	—	4	9	6	7
35	hell-blaugrau	wenig	8	2	6	4	4	1	7	6
36	graubraun	viel	8	8	1	—	6	8	7	—

Anmerkung zur Tabelle 3: Die Intensitätszahlen 1–10 sollen einen Größenordnungsgehalt (1 = spurenweise, 10 = sehr reichlich). Die Unterschiede der Verdampfbarkeit der nicht berücksichtigt (bei Einbeziehung dieses Einflusses dürfte insbesondere Ta mehr nach 2 g ungefähr zwischen 0,1 und 100 mg. Diese Spanne wird in fünf Gruppen unterteilt: sehr

Leider konnten nicht alle Rückstände untersucht werden, da ein Teil der meist nur in geringer Menge vorhandenen Rückstandsproben durch die spektralanalytische Untersuchung aufgebraucht war.

**Aufnahmetechnik.**  $\frac{1}{10}$  mm dünne Glasstäbchen wurden hauchdünn mit Zedernholzöl bestrichen und darauf die Substanz aufgetragen. Gearbeitet wurde mit der Cu-Strahlung einer Müller-Metalix-Röhre bei vorgeschaltetem Nickelfilter. Der Kameradurchmesser betrug 57,3 mm, die Röhrenspannung 45 kV, der Röhrenstrom 15 mA (Halbwellenbetrieb). Die Aufnahmen wurden durchschnittlich 4 Stunden belichtet.

Einige Rückstandsdiagramme, die eine hinreichend gute Reproduktion zuließen, seien nachfolgend gebracht (Diagramme I–XVII).

## aufgefundene Elemente.

Ta	Co	Li	Mn	W	Si	V	Mo	Ca	Bi	Cu	Ag	Cr	Sc	Zr	Re
2	—	—	6	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	1	—	—	—	4	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	2	—	8	3	2	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—
1	—	—	4	—	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	2	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	1	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	7	9	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	—	—	2	9	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	9	10	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	—	—	9	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	—	—	9	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	7	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	7	1	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	—	—	7	1	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	—	—	7	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	—	—	6	4	8	—	—	—	5	1	—	—	—	—	—
—	—	—	5	1	10	—	—	4	—	2	2	—	—	—	—
—	—	—	—	4	10	—	—	1	—	8	—	—	—	—	—
—	—	—	—	5	6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	4	6	8	—	—	5	—	—	—	3	—	—	—
2	—	—	3	1	8	—	—	4	—	—	—	—	3	2	—
3	—	—	3	2	9	—	—	9	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	1	4	10	—	—	2	—	1	—	—	—	—	—
Linien, da zu wenig Substanz															
1	—	—	6	6	10	—	—	5	—	1	—	—	—	—	—
—	—	1	—	5	8	2	6	—	—	—	—	—	—	—	2
—	—	—	1	8	9	—	—	3	—	6	—	—	—	—	—
5	—	—	6	7	10	3	—	8	—	8	—	3	—	—	—
—	—	—	5	7	8	—	—	7	—	—	—	—	—	3	—
2	—	—	8	3	8	—	—	7	—	1	6	3	—	—	—
1	—	—	7	7	9	2	—	5	—	1	—	—	—	—	—
4	—	—	9	3	8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1	—	—	2	5	8	2	—	6	—	—	—	—	—	—	—
1	—	—	3	6	10	3	—	2	—	9	—	—	—	—	—

mäßigen Anhaltspunkt für die Konzentration des betreffenden Elements im Rückstand einzelnen Elemente, die naturgemäß die Intensität der Linien beeinflussen, sind hierbei vorne rücken). Die Rückstandsmenge selbst schwankt bei einer Zinnsteineinwaage von etwa wenig, wenig, mittel, viel, sehr viel.

*Diskussion der Röntgendiagramme.* Aus dem Vorhandensein meist sehr scharfer Interferenzlinien geht zunächst hervor, daß die *Rückstände* im allgemeinen *kristalliner* Natur sind und daß die Korngröße der Teilchen nicht wesentlich unter  $0,1 \mu$  liegt. Im einzelnen ergaben die Untersuchungen folgendes:

Die meisten Diagramme (IV, V, VI, VII, VIII, XI, XII, XIII, XV, XVII) zeigen vornehmlich ein dem Zinnsteindiagramm (vgl. hierzu Diagramm XVIII) sehr ähnliches Interferenzlinienmuster. Es liegt also offenbar hier eine *im Rutiltyp kristallisierende Verbindung* vor.

Einige andere Diagramme weisen vornehmlich die Linien eines kubisch-raumzentrierten Gitters auf (I, II, III, X). Berechnung der Kantenlänge der Elementarzelle ergab Übereinstimmung mit der Wolframzelle. Eine dritte



Diagramm I. [Zinnstein 8 (Zinnwald).]



Diagramm II. [Zinnstein 9 (Schlaggenwald).]



Diagramm III. [Zinnstein 10 (Geyer).]



Diagramm IV. [Zinnstein 11 (Usakos).]



Diagramm V. [Zinnstein 13 (Katanga).]

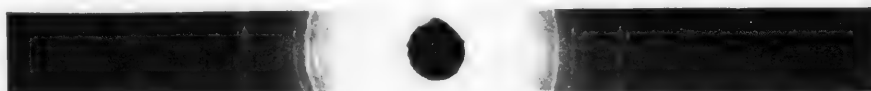


Diagramm VI. [Zinnstein 14 (Ruanda).]



Diagramm VII. [Zinnstein 16 (Altenberg).]



Diagramm VIII. [Zinnstein 17 (Los Reyes).]



Diagramm IX. [Zinnstein 18 (Tannenbergtal).]



Diagramm X. [Zinnstein 21 (Sailos Gully).]

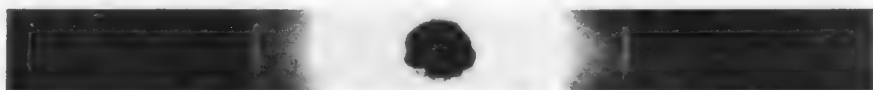


Diagramm XI. [Zinnstein (Bauchi).]

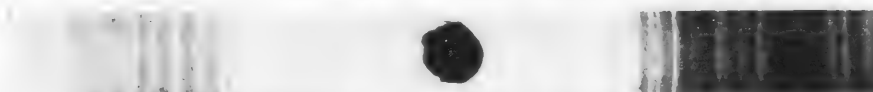


Diagramm XII. [Zinnstein 23 (Swaziland).]

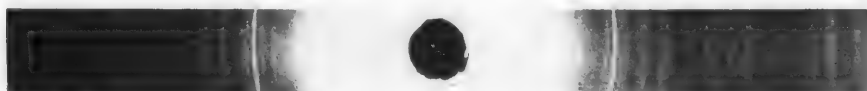


Diagramm XIII. [Zinnstein 24 (Zamplasst).]



Diagramm XIV. [Zinnstein 25 (Annaberg).]



Diagramm XV. [Zinnstein 28 (La Estammera).]

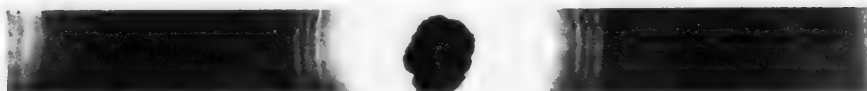


Diagramm XVI. [Zinnstein 29 (Gottesberg).]



Diagramm XVII. [Zinnstein 31 (Nigeria).]

Gruppe von Diagrammen zeigt *linienreiche und komplexe Rückstandsinterferenzbilder* (IX, XIV, XVI). Einige wenige Filme weisen schließlich überhaupt keine oder nur sehr undeutliche Interferenzlinien auf.



Diagramm XVIII. [Zinnstein (rein).]

Die trotz geringer Präparatdicke (0,2 mm Ø) in einigen wenigen Diagrammen auftretende Linienverbreiterung läßt in diesen Fällen auf hohe Dispersion der Fremdstoffkristallite schließen.

Im folgenden sollen nun die Beziehungen zwischen den röntgenographischen und spektralanalytischen Befunden sämtlicher in dieser Hinsicht untersuchten

Zinnsteine diskutiert werden. Hierzu wurden sie in vier Gruppen eingeteilt und aus Gründen der Übersichtlichkeit für jede Gruppe eine Tabelle (Tabelle 4a bis 4d), enthaltend Fundort und Hauptbestandteile des Reduktionsrückstandes, zusammengestellt. Es ist hierbei zu bemerken, daß Ta zu den Hauptbestandteilen gerechnet wurde, obwohl die rein subjektive Spektrallinienintensität meist dagegen zu sprechen schien. Die besonders schlechte Verdampfbarkeit dieses Elements und die dadurch bedingte geringe Linienintensität dürfte jedoch eine derartige Umstellung rechtfertigen. Ferner soll bei den Hauptbestandteilen von Ca abgesehen werden, da dieses Element schon infolge des Staubgehaltes der Luft fast immer gefunden wird. Es muß allerdings bemerkt werden, daß auf Grund neuester Erkenntnisse das Ca besonders in natürlichen Titanaten und Niobaten Fe isomorph ersetzen kann.

Die erste Gruppe (Tabelle 4a) umfaßt die Zinnsteine, deren Rückstandsdiagramme vornehmlich das Interferenzbild einer im Rutiltyp kristallisierenden Substanz zeigen (die Mehrzahl der Fälle).

Tabelle 4a. Zinnsteine mit rutilartigem Rückstand.

Zinnsteine Nr.	Fundort	Hauptbestandteile, nach fallender Konzentration geordnet
2	Ruanda NO, Gatsibu . . . . .	Sn, Ti, Fe, Mg, Si, Nb, Ta, Be
4	Nigeria (Rukuba Tin) . . . . .	Fe, Sn, Mn, Mg, Nb, Ta, Al
5	Ruanda Lugaga . . . . .	Sn, Nb, Ti, Be, Fe, Si, Mn
6	Otjimbojo (ehem. D.-Südwestafrika) . . . . .	Si, Fe, Mg, Nb, Ti, Sn
11	Usakos (ehem. D.-Südwestafrika) . . . . .	Fe, Mn, Nb, Ta, Si, Sn, Al
13	Haut Katanga Busanga . . . . .	Ti, Si, Mn, Fe, Sn, Mg, Nb
14	Ruanda-West Lutsiro . . . . .	Sn, Ti, Si, Mn, Fe, Nb, Ta
16	Altenberg . . . . .	Si, Mn, Fe, Ti, Nb, Be, Sn, Ta
17	Los Reyes (Spanien) . . . . .	Fe, Si, Ti, Mn, Sn, Nb, Ta
22	20 km NO-Naragula (Bauchi) . . . . .	Sn, Al, Ti, Si, W, Nb, Mn, Fe
23	Swaziland (Usubi-Tin) . . . . .	Sn, Si, Mg, Al, Nb, Mn, Ti
24	Zamplasst (Transvaal) . . . . .	Nb, Si, Al, Sn, Mn, Ta, Fe
28	La Estammera (Spanien) . . . . .	Sn, Al, Ti, Si, W, Nb, Fe
31	Nigeria (Rukuba-Tin) . . . . .	Sn, W, Al, Ti, Nb, Mn, Fe
32	Kiambi (Kongo) . . . . .	Sn, Mn, Si, Fe, Ti, Nb, Mg
34	Südrhodesien (Viktoria-Distr.) . . . . .	Sn, Mn, Fe, Si, Nb, Ti
35	Kagerafluß (Ruanda) . . . . .	Sn, Si, Al, Ti, Nb, B, Be, Mg, Fe

Die zweite Gruppe (Tabelle 4b) umfaßt die Zinnsteine, deren Rückstände in erster Linie die Interferenzlinien von metallischem Wolfram lieferten. (Wolfram wurde spektrographisch auch in anderen Proben gefunden, ohne daß jedoch im Pulverdiagramm die Linien von metallischem Wolfram nachweisbar waren. Diese Proben sind also hier nicht aufgeführt.)

Tabelle 4b. Zinnsteine, deren Rückstände W-Metall-Interferenzen zeigen.

Zinnsteine Nr.	Fundort	Hauptbestandteile, nach fallender Konzentration geordnet
8	Zinnwald . . . . .	W, Si, Al, Fe, Nb, Ti, Mn
9	Schlaggenwald . . . . .	Al, Si, Mg, W, Fe, Sn
10	Geyer . . . . .	W, Si, Fe, Al, Mn, Ti, Be, Mg
21	Sailos Gully (Australien) . . . . .	Sn, Si, W, Fe, Ti, Mg

Die dritte Gruppe (Tabelle 4c) umfaßt die Zinnsteine, deren Rückstände recht linienreiche Diagramme lieferten. Die Reflexe von metallischem Wolfram wurden hierin nicht gefunden, diejenigen einer Rutil- oder ähnlichen Struktur waren nicht sicher.

Tabelle 4c. Zinnsteine, deren Rückstände komplexe Diagramme lieferten.

Zinnsteine Nr.	Fundort	Hauptbestandteile, nach fallender Konzentration geordnet
15	Pitkäranta (Finnland) . . . . .	Sn, Mg, Fe, Mn, Si
18	Tannenbergtal. . . . .	Sn, Al, Fe, Si, Ti, Mn, B, W, Mg
20	Annaberg (Arandis, ehem. D.-Südwestafrika) . . . . .	Si, Sn, Cu, Mg, Mn, W
25	Annaberg (Arandis, ehem. D.-Südwestafrika) . . . . .	Si, Sn, Al, W, Fe, Ti
27	Rittersgrün . . . . .	Sn, Si, Fe, Al, Mn, W, Ti
29	Gottesberg . . . . .	Si, Sn, Fe, W, Mg, Cu
36	Altenberg . . . . .	Si, W, Cu, Al, Sn, Fe, Ti, Mg, Mn

Die vierte Gruppe (Tabelle 4d) umfaßt die Zinnsteine, deren Rückstände keine oder nur sehr schwache und verschwommene Interferenzen lieferten (außer bei Fall 30 waren die Rückstände sehr hell).

Tabelle 4d. Zinnsteine, deren Rückstände keine Interferenzen lieferten.

Zinnsteine Nr.	Fundort	Hauptbestandteile, nach fallender Konzentration geordnet
3	Ruanda-West (Lutsiro) . . . . .	Sn, Si, Ti, Fe, Mg, B
19	Carbolino (Spanien) . . . . .	Si, Sn, Al, Fe, Mg, Mn, Ti
30	Altenberg . . . . .	Si, Sn, W, Mg, Cu, Ti, Nb, Ta, B

## II. Untersuchung einzelner, aus den Zinnsteinen isolierter Fremdphasen.

### a) Fremdphasen mit Rutilgitter.

#### 1. Betrachtungen zum Chemismus.

Wie die Tabelle 4a zeigt, gehören zu dieser Gruppe die weitaus meisten Zinnsteine. Ihnen soll daher in den folgenden Untersuchungen die Hauptaufmerksamkeit gelten.

Am auffallendsten für diese Zinnsteinrückstände ist zunächst der mehr oder weniger hohe *Nb-Gehalt*, der sie auszeichnet und sie scharf von den übrigen unterscheidet. Weiter ergibt sich, daß, je größer die Rückstandsmenge, je tiefer die Zinnsteinfärbung, desto ausgeprägter und schärfer das Rückstandsdiagramm. Ihre klaren und scharfen Rückstandsdiagramme stellen die Zinnsteine 11, 17, 32 und 34 als besonders typische Vertreter der ersten Gruppe heraus. Bei diesen Zinnsteinrückständen fällt außer Nb auch ein besonders hoher *Fe-* und *Mn-Gehalt* auf. Spektralanalytischer und Röntgenbefund weisen also auf eine im Rutiltyp kristallisierende Phase hin, die Nb, Fe und Mn besonders angereichert enthält. Als eine derartige Verbindung mit gleicher Struktur (Rutilstruktur) bietet sich in der Natur das seltene Mineral *Mossit*<sup>1</sup> (Fe, MnNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> tetrag.). Leider konnte

<sup>1</sup> BRÖGGER: Über den Mossit und das Kristallsystem des Tantalit aus Finnland. Videnskabselskabets Skrifter I, Math.-Naturw. Kl. 1897, Nr. 7, S. 19.

keine sichere Probe dieses Minerals für Vergleichszwecke beschafft werden. Es wurde deshalb von dem ihm strukturell gleichwertigen, zur Verfügung stehenden *Tapiolit* [ $\text{Fe, Mn}(\text{Ta}_2\text{O}_6)$ ], im Schrifttum auch als *Ixiolit* und *Skogbölit* bezeichnet, ein Pulverdiagramm angefertigt (Diagramm XIX). Das konnte um so unbedenklicher geschehen, als Nb und Ta infolge der Lanthanidenkontraktion fast genau gleichen Wirkungsradius aufweisen, so daß beide Diagramme auch hinsichtlich der absoluten Lage der Reflexe fast identisch sind.

Ein Vergleich des Tapioliddiagramms mit den Rückstandsdiagrammen der Zinnsteine der ersten Gruppe ergab bald die nahezu völlige *Übereinstimmung* der relativen und absoluten *Lagen aller Linien*. Es ist also damit zunächst festgestellt, daß diese im Rutiltyp kristallisierenden *Zinnsteinrückstände* zur *Mossit-Tapiolit-Gruppe* gehören und nicht etwa zu den polymorphen Formen des Niobit-Tantalits (rhomb.).

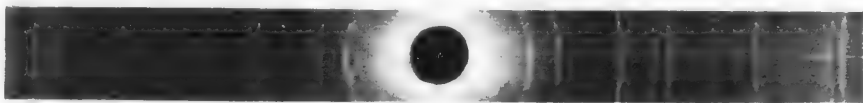


Diagramm XIX. [Tapiolit aus Kimito (Finnland).]

Da nun, wie ein Vergleich zeigt, die Zinnsteine, die im *auflichtmikroskopischen Bild* deutlich sichtbare, meist orientierte *Entmischungskörperchen* aufweisen, sämtlich zur *ersten Gruppe* gehören, erhob sich nunmehr naturgemäß die Aufgabe, zu sichern, ob die Mossit-Tapiolit-artige *Rückstandsphase identisch* ist mit diesen mikroskopisch festgestellten *Fremdbeimengungen*, d. h., ob diese Fremdbeimengungen das Reduktionsverfahren *unangegriffen* passieren konnten. Zu diesem Zweck wurden *Reduktionsversuche* unter den beim Zinnstein (s. S. 601) angewandten Bedingungen durchgeführt.

Da die Frage der Angreifbarkeit eventuell im Zinnstein auftretender Phasen durch das Reduktionsverfahren für die weitere Ausdeutung der bisherigen Befunde prinzipiell wichtig ist, so wurde nicht nur Tapiolit, sondern auch andere Verbindungen, wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$ , Columbit [rhb. Fe,  $\text{Mn}(\text{Nb}_2\text{O}_6)$ ] und Ilmenorutil (Mossit mit wahrscheinlich isomorpher Beimengung von  $\text{TiO}_2$ ) untersucht.

Ergebnis: Die genannten Oxyde und Titanate wurden sämtlich reduziert, während *Niobate und Tantalate unangegriffen* blieben.

Damit dürfte der Beweis erbracht sein, daß *Niobate und Tantalate* in vielen Zinnsteinen als *selbständige Phase* auftreten, und zwar in Form der tetragonalen Modifikation Mossit-Tapiolit. Hierdurch wird auch eine von P. RAMDOHR<sup>1</sup> ausgesprochene Vermutung bestätigt, wonach die von ihm im Zinnstein der Stiepelmanngrube (Arandis, chem. D.-Südwestafrika) beobachteten spindelartigen Entmischungskörperchen einer heller als Zinnstein reflektierenden Substanz (auflichtmikroskopische Betrachtung) Tapiolit sein sollten.

Wie die Tabelle 4a weiter zeigt, enthalten viele Zinnsteinrückstände der ersten Gruppe zum Teil beträchtliche *Ti-Gehalte*. Da  $\text{TiO}_2$ , wie besonders Reduktionsversuche mit Rutil zeigten, durch Wasserstoff bei höherer Temperatur reduziert wird und beim Kochen mit HCl in Lösung geht, kann geschlossen werden,

<sup>1</sup> RAMDOHR, P.: N. Jb. Min. A, Beil.-Bd. 70, S. 1.

daß das im Rückstand auftretende Ti in den Zinnsteinen dieser Gruppe weder in Form einer selbständigen Rutilphase, noch als isomorphe Beimengung im Zinnsteingitter vorhanden ist. Es kann also nur in irgendeiner *widerstandsfähigeren Bindungsform* vorliegen. Nach den bisherigen Ergebnissen ist anzunehmen, daß Ti in Form von  $\text{TiO}_2$  *isomorph in der Mossit-Tapiolitphase* enthalten ist. Eine solche Isomorphie ist aus der Natur bereits bekannt in Form der Mineralien *Ilmenorutil* und *Strüverit*<sup>1</sup>. Das folgende Formelschema (Abb. 4) möge einen Überblick geben über die fraglichen Phasen, ihren Chemismus und Isomorphismus. Hierbei wurde  $\text{TiO}_2$  in der dreifachen Formelgröße geschrieben, um die Analogie mit den übrigen Phasen hervortreten zu lassen.

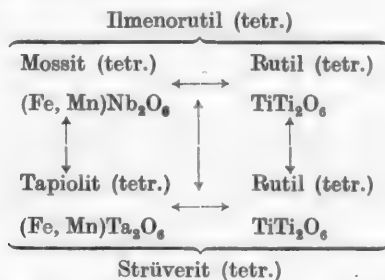


Abb. 4. Isomorphie Ilmenorutil-Strüverit<sup>2</sup>. (↔ bedeutet Mischbarkeit).

Ein Reduktionsversuch mit Ilmenorutil (mittl. Iveland, Norwegen) unter den für die Zinnsteine benutzten Abbaubedingungen ausgeführt, ergab die völlige *Unangreifbarkeit* auch dieses Minerals und erklärt damit eindeutig das Vorhandensein von Ti in den Reduktionsrückständen der Zinnsteine der ersten Gruppe.

Aus der Tabelle 4a geht weiter hervor, daß außer *Fe*, *Mn*, *Nb*, *Ta* und *Ti* noch andere Elemente, zum Teil in erheblicher Konzentration, in den Reduktionsrückständen auftreten, und zwar vor allem *Sn*, *Si*, *Al*, *Mg* und *W*. Von ihnen dürften *Si*, *Al* sowie ein Teil des *Mg* wohl nicht auf die Mossit-Tapiolit-Einlagerungen zurückzuführen sein, sondern auf adsorbierte Reste mechanisch beigemengter und gegenüber dem Aufschlußverfahren widerstandsfähiger Gangartminerale, insbesondere Glimmer, wie das Auftreten gerade dieser Elemente auch in den Mossit-Tapiolit-freien Zinnsteinen der drei anderen Gruppen zeigt (Tabelle 4b—d). Diese Elemente mögen daher aus der Betrachtung ausscheiden, so daß für die weitere Diskussion noch *Sn* und *W*, sowie ein Teil des *Mg* verbleiben. Für das Auftreten dieser Elemente im Rückstand sind zwei Deutungen denkbar:

a) Die Elemente sind isomorph bzw. partiell-isomorph in das Kristallgitter der Rückstandsphasen eingebaut.

b) Infolge der Adsorbenswirkung der durch die Extraktion entstehenden hochdispersen Rückstandsphasen wird sich die Oberfläche der Rückstandsteilchen mit Ionen der sie umgebenden Lösung absättigen. Das sind entsprechend

<sup>1</sup> PRIOR u. ZAMBONINI: On strüverite and its relation to ilmenorutile. *Mineralog. Mag.* Bd. 15 (1908) S. 78.

<sup>2</sup> Die Nomenklatur ist nicht ganz einheitlich.

der Menge und Wertigkeit in erster Linie wohl Sn-, Si- und Mg-Ionen bzw. -Solpartikelchen.

Die erstere Möglichkeit ist die wahrscheinlichere und entspricht auch durchaus den neueren Strukturergebnissen, wie folgende Zusammenstellung zeigt.

Gitterdimensionen von Dioxyden vom Rutiltyp nach V. M. GOLDSCHMIDT<sup>1</sup> bzw. D'ANS-LAX<sup>2</sup>.

	a	c		a	c
TiO <sub>2</sub> . . . . .	4,57 Å	2,96 Å	SnO <sub>2</sub> . . . . .	4,72 Å	3,17 Å
VO <sub>2</sub> . . . . .	4,54 Å	2,88 Å	WO <sub>2</sub> . . . . .	4,86 Å	2,77 Å
MnO <sub>2</sub> . . . . .	4,38 Å	2,86 Å			

Auf Grund dieser guten Übereinstimmung der Gitterkonstanten könnte an und für sich daran gedacht werden, W, das in geringer Menge auftretende V, sowie einen Teil des Mn durch isomorphen Einbau in das SnO<sub>2</sub>-Gitter zu deuten. Wie die Abbauprobungen (s. S. 601) auswiesen, ist dies aber nicht möglich, da die Oxyde dieser Elemente bei dem benutzten Aufschlußverfahren zum Metall reduziert, außer W gelöst worden wären und damit im Rückstand in nennenswerter Menge nicht mehr auftreten könnten. Auch diese Oxyde müssen also in einer gegenüber dem angewandten Reduktionsverfahren *widerstandsfähigen* Form vorliegen. Als solche bietet sich gemäß vorstehender Oxydtabelle zwanglos die Möglichkeit einer *Einlagerung* der genannten Oxyde, einschließlich SnO<sub>2</sub>, in das Kristallgitter der tetragonalen Mischreihe *Mossit-Tapiolit-Ilmenorutil-Strüverit*, und zwar in Analogie mit dem Einbau des nach GOLDSCHMIDT und Mitarbeitern gittermäßig gut übereinstimmenden TiO<sub>2</sub> in das Kristallgitter des Mossit-Tapiolits, während eventuell Gehalte an Mg wohl als isomorpher Ersatz für Fe bzw. Mn anzusehen sind.

Eine solche Deutung ist auch von vornherein wahrscheinlich, da die isolierten Fremdphasen offenbar, wie später ausführlicher dargelegt wird, als *Entmischungen* eines ursprünglich homogenen *Oxydgemisches von Rutilstruktur* anzusehen sind.

Die weitere Klärung der Isomorphiebeziehungen Mossit-Tapiolit einerseits und vor allem SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> und WO<sub>2</sub> andererseits soll durch eine *Diskussion der Gitterbeziehungen* der interessierenden Verbindungen erfolgen.

## 2. Diskussion der Gitterbeziehungen.

Wie aus den Röntgendiagrammen der Rückstände hervorgeht, handelt es sich bei den Zinnsteinfremdphasen der ersten Gruppe zweifelsohne um Verbindungen der Mossit-Tapiolitreihe, die, wie durch Spektralanalyse nachgewiesen wurde, zum Teil erhebliche Prozentgehalte besonders an Sn, Mn, Ti und W enthalten. Von diesen Elementen wurde bereits vermutet, daß sie als im Rutiltyp kristallisierende Dioxyde *isomorph* in das Mossit-Tapiolitgitter eintreten können. Solche isomorphen Einbauten sollten nun, vorausgesetzt, daß Unterschiede der Ionenradien bestehen, nach der VEGARDSchen *Additivitätsregel* naturgemäß *Verschiebungen der Gitterkonstanten* der Mischphase gegenüber denen der reinen Komponenten zur Folge haben. Nach solchen Verschiebungen war also zu suchen.

<sup>1</sup> Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Bd. VI. Oslo 1925.

<sup>2</sup> Taschenbuch f. Chemiker u. Physiker 1943, S. 171.

Einfacher liegen die Verhältnisse bei der isomorphen Mischung von nur zwei Komponenten, wie der Einbau von  $\text{TiO}_2$  in das Mossit-Tapiolitgitter (Entstehung des Ilmenorutils) zeigt. Um dies zu veranschaulichen, wurden Pulverdiagramme hergestellt von Tapiolit<sup>1</sup> von Kimito (Finnland) und von Ilmenorutil aus dem mittleren Iveland (Norwegen). Aufnahmebedingungen: 45 kV, 15 mA, 5 Stunden Belichtungszeit; Kameradurchmesser: 57,3 mm. Die Diagramme sind untenstehend wiedergegeben. Hierzu wurden sie halbiert und das halbe Tapiolitdiagramm über das halbe Ilmenorutildiagramm geklebt, um die durch Änderung der Gitterkonstanten hervorgerufene Linienverschiebung leicht sichtbar zu machen.

Diagramm XX zeigt, daß die Diagramme zwar sehr ähnlich in den Dimensionen sind, daß aber das Ilmenorutildiagramm eine Linienverschiebung nach größeren  $\theta$ -Werten gegenüber dem Tapiolitdiagramm aufweist, d. h. Ilmenorutil hat



Diagramm XX. Oben Tapiolit, unten Ilmenorutil.

kleinere Kantenlängen der Elementarzelle als Tapiolit. Die Vermessung und Berechnung ergab, wobei infolge der relativ großen Gitterunterschiede kein besonderer Wert auf hohe Präzision gelegt zu werden brauchte, die folgenden Werte:

Tapiolit:	$a$ :	4,77 Å	Ilmenorutil:	$a$ :	4,62 Å
	$c$ :	3,09 Å		$c$ :	2,99 Å.

Eine derartige Gitterschrumpfung war auch zu erwarten, denn die Kantenlängen der Rutilzelle betragen:

$$a = 4,57 \text{ Å} \quad c = 2,96 \text{ Å}.$$

Die Ilmenorutilzelle ist also, wie zu erwarten, deutlich *kleiner* als die des Tapiolits. Die Größe der Gitterschrumpfung läßt in diesem Fall sogar auf einen recht hohen  $\text{TiO}_2$ -Gehalt schließen, in halbwegs guter Übereinstimmung mit dem analytischen Ergebnis. Nach einer Werksanalyse soll das Mineral 50%  $\text{TiO}_2$  enthalten, wie P. RAMDOHR, der diesen Ilmenorutil freundlicherweise zur Verfügung stellte, mitteilte. Das vorstehende Röntgenergebnis läßt allerdings einen noch höheren Ti-Anteil erwarten; die Differenz dürfte darauf zurückzuführen sein, daß noch weitere Komponenten am Aufbau des untersuchten Minerals teilhaben, und daß statt Mossit, dem wahren Partner des Ilmenorutils, Tapiolit genommen werden mußte.

Hinsichtlich der *rutilartigen Fremdphasen* in den natürlichen Zinnsteinen werden die Verhältnisse jedoch wesentlich verwickelter und undurchsichtiger, weil, wie schon der Chemismus zeigt, eine ganze *Anzahl von Komponenten* an der Zusammensetzung der Fremdphase beteiligt ist, so daß infolge kompensierender Wirkung von zwei oder mehreren Komponenten nur ganz *geringe Abweichungen*

<sup>1</sup> Es wäre in diesem Fall sinnvoller gewesen, Mossit zu nehmen. Leider konnte kein sicherer Mossit beschafft werden, so daß an seine Stelle der nahezu dimensionsgleiche Tapiolit trat.

der Dimensionen auftreten können. Um einen gewissen Einblick in den Mischcharakter der Fremdphasen zu erhalten, wurden von den Zinnsteinrückständen, die ein besonders klares und scharfes Pulverdiagramm lieferten, *Präzisionsaufnahmen* angefertigt.

*Aufnahmebedingungen.* Die Substanz wurde sehr dünn auf mit Zedernholzöl bestrichene 0,1 mm dünne Glasstäbchen aufgetragen. Kameradurchmesser: 114,6 mm. Cu-Strahlung (Nickelfilter), 45 kV, 15 mA. Belichtungszeit: 12 Stunden. Als Eichsubstanz wurde Steinsalzpulver (mit der Fremdphase im Verhältnis 2:1 fein verrieben) zugemischt.

Zur Auswertung wurden besonders die hervortretenden Linien (110) und (011) benutzt. Die Indizes der Meßlinien ließen sich durch einfache visuelle Parallelisierung mit dem Rutildigramm ohne Mühe festlegen. Sie stimmten in allen Fällen mit den zur Kontrolle errechneten Werten überein. Die Vermessung der Diagramme erfolgte unter Zuhilfenahme eines Meßokulars mit Fadenkreuz. Unter Benutzung der bekannten quadratischen Gleichung für tetragonale Gitter ließen sich hiernach die Gitterkonstanten  $a$  und  $c$  auf 5 Einheiten der 4. Dezimalen genau bestimmen (Befunde s. Tabelle 5).

Tabelle 5. Gitterkonstanten verschiedener, aus den Zinnsteinen isolierter, Fremdphasen.

	$a$	$c$
Zinnstein 11 (Usakos) . . . . .	4,7655 Å	3,0663 Å
„ 34 (Rhodesien) . . . . .	4,7260 Å	3,0827 Å
„ 32 (Kiambi) . . . . .	4,7210 Å	3,0600 Å
„ 16 (Altenberg) . . . . .	4,7469 Å	3,0530 Å
„ 17 (Los Reyes) . . . . .	4,7165 Å	3,0227 Å
„ 23 (Usubi Tin) . . . . .	4,7510 Å	3,0929 Å
„ 35 (Kagerafl.) . . . . .	4,6317 Å	2,9733 Å

}  $\pm 0,0005$

Die Gitterkonstanten des zum Vergleich herangezogenen *Tapiolits* (Kimito, Finnland) betragen  $a = 4,7688$  Å,  $c = 3,0932$  Å.

Die Tabelle 5 zeigt, daß Unterschiede in den Kantenlängen der Elementarzellen, meist schon in der zweiten Dezimalen, vorhanden sind. Die untersuchten Rückstandsphasen weisen also hinsichtlich der *Mengenverhältnisse* der beteiligten Mischpartner erhebliche *Unterschiede* auf. Weiter ist bemerkenswert, daß sämtliche Werte *kleiner* sind als die des *Tapiolits*. Diese festgestellte allgemeine Gitterverengung wäre auf Grund des spektralanalytischen Befundes durch Einbau der auf S. 612 aufgeführten Oxyde  $\text{TiO}_2$  ( $a = 4,57$ ,  $c = 2,96$ ) und  $\text{MnO}_2$  ( $a = 4,38$ ,  $c = 2,86$ ) und vermutlich auch durch den in der Größe der Auswirkung nicht bekannten Austausch Ta—Nb gut erklärlich, während  $\text{SnO}_2$ -Einbau ( $a = 4,72$ ,  $c = 3,17$ ) eine Ausweitung des Gitters bedingen sollte. Hieraus könnte an und für sich geschlossen werden, daß Zinnstein nur in untergeordneter Menge in der Rückstandsphase vorliegt. Dies steht aber im Widerspruch zu vielen spektralanalytischen Ergebnissen.

Die Klärung dieser Frage auf Grund der VEGARDSchen Additivitätsregel stößt jedoch auf eine erhebliche Schwierigkeit, weil der Einbau einzelner Oxyde (Aufstellung S. 612) zwar etwa *gleichförmige* Änderung von  $a$  und  $c$  bewirkt, andere Oxyde, z. B.  $\text{WO}_2$  und  $\text{SnO}_2$ , jedoch eine Ausweitung *nur einer* Achse,

bzw. Verkürzung der anderen hervorrufen. Entsprechendes deutet sich auch bei den gefundenen Werten der Tabelle 5 an. So ist z. B. beim Zinnrückstand 23 die *c*-Periode praktisch gleich der des Tapiolits, während die *a*-Periode deutlich kleiner ist. Es muß also eine Komponente vorliegen, bei der die Änderung von *a* geringer ist als die von *c*, das ist gemäß Tabelle auf S. 612 aber  $\text{SnO}_2$ .

Um eine vom gegenläufigen Gang von *a* und *c* unabhängige Vergleichsmöglichkeit zu haben, soll im folgenden eine Umformung der zu vergleichenden Größen vorgenommen werden, und zwar derart, daß als Vergleichsgröße die Kantenlänge eines, der jeweiligen tetragonalen Zelle inhaltsgleichen Würfels benutzt wird. Diese Größe soll als *a'* bezeichnet werden ( $a' = \sqrt[3]{a^2 \cdot c}$ ).

Es wurden nun die *a'*-Werte der zur Bildung der Fremdphasen im Zinnstein hauptsächlich in Frage kommenden Komponenten berechnet und in Beziehung gesetzt zu den *a'*-Werten der Zinnsteinrückstände, um hierdurch unter gleichzeitiger Berücksichtigung der spektralanalytischen Daten Anhaltspunkte über die Mischungsverhältnisse zu bekommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6. *a'*-Werte ( $a' = \sqrt[3]{a^2 \cdot c}$ ) von Rückstandsphasen und der sie aufbauenden Komponenten.

Substanz	<i>a'</i> in Å	Mischungsverhältnis
Tapiolit . . . . .	4,1280	—
Zinnstein . . . . .	4,1330	—
Rutil ( $\text{TiO}_2$ ) . . . . .	3,9540	—
$\text{MnO}_2$ (tetr.) . . . . .	3,8290	—
Rückstand 11 . . . . .	4,1142	Mossit-Tapiolit mit etwas $\text{MnO}_2$
„ 34 . . . . .	4,0986	Mossit mit erheblichem $\text{SnO}_2$ - und $\text{MnO}_2$ -Gehalt
„ 32 . . . . .	4,0856	Mossit mit erheblichem $\text{SnO}_2$ - und $\text{MnO}_2$ -Gehalt
„ 16 . . . . .	4,0974	Mossit-Tapiolit, arm an $\text{SnO}_2$ und $\text{MnO}_2$
„ 17 . . . . .	4,0664	Mossit-Tapiolit mit $\text{TiO}_2$
„ 23 . . . . .	4,1176	Mossit mit hohem $\text{SnO}_2$ -Gehalt, der aber offenbar durch $\text{MnO}_2$ und $\text{TiO}_2$ kompensiert wird
„ 35 . . . . .	3,9964	Mossit, reich an $\text{SnO}_2$ und $\text{TiO}_2$

Auf weitere Auswertungen soll vorläufig verzichtet werden, da hierfür die quantitative Zusammensetzung der untersuchten Mischphasen bekannt sein müßte, was wegen der geringen Substanzmengen nicht durchführbar war. Immerhin läßt sich soviel sagen, daß ein kleinerer *a'*-Wert als der des reinen Tapiolits keinesfalls berechtigt, auf fehlenden oder nur geringen  $\text{SnO}_2$ -Gehalt zu schließen. Da der *a'*-Wert des Zinnsteins nur um 1 % über dem des Tapiolits liegt, macht ein weit geringerer Anteil an  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{MnO}_2$  (*a'*-Werte 6% kleiner als *a'* von Tapiolit) eine durch Zinnstein hervorgerufene Gitterdehnung sofort wieder rückgängig bzw. kehrt sie sogar in das Gegenteil um.

Analog liegen naturgemäß die Verhältnisse bei den Rückstandsphasen, die außer den oben angeführten Verbindungen noch  $\text{WO}_2$  und eventuell  $\text{VO}_2$  in isomorpher Mischung enthalten.

Eine gewisse Bestätigung dieser Ausdeutungen bilden die im *Schrifttum vorhandenen Hinweise* auf das Auftreten bzw. auf den isomorphen Einbau besonders von *Sn*, *W*, *Ti* und *Mn* in natürlichen Niobaten und Tantalaten (das sind also

auch die rhombischen Modifikationen der Fe, Mn-Niobate-Tantalate). Einige Verfasser diesbezüglicher Arbeiten seien nachfolgend kurz aufgezählt:

1. G. SIMPSON: Further occurrences of Tantalum and Niobium in Western Australia, Report of the 12. Meeting. Austral. Assoc. advanc. Sci., Brisbane (1909) S. 310.
2. K. V. CHRISTSCHOFF: Z. Kristallogr. Bd. 26, S. 355.
3. HESS-WELLS: Chem. Zbl. Bd. 2 (1911) S. 100.
4. IVAR OFTEDAL: Norsk. geol. Tidsskr. Bd. 19 (1939) S. 297.
5. MÉLON: Bull. Sci. Acad. Belg. (5) Bd. 21 (1935).
6. WALDEMAR T. SCHALLER: A study of the rutile group. U. S. Geol. Survey, Bull. 509 (1912) S. 9.

So interessant die Arbeiten im einzelnen auch sein mögen, so sehr stehen sie jedoch infolge ihrer weitgehend formalchemischen Spekulationen im großen und ganzen im Widerspruch zu den in vorliegenden Untersuchungen gewonnenen Erkenntnissen über die Isomorphismöglichkeiten in der Gruppe Mossit-Tapiolit, wie überhaupt zu den Erkenntnissen der modernen Strukturtheorie.

### 3. Zur Frage Monorutil-Trirutil.

Bisher wurden Mossit-Tapiolit und ihre Mischglieder mit  $\text{TiO}_2$  als dem Zinnstein und Rutil isomorphe und gittermäßig sehr ähnliche Verbindungen behandelt. Die errechneten Gitterkonstanten (vgl. S. 612 und 615) schienen dies auch zu bestätigen.

Nach V. M. GOLDSCHMIDT und Mitarbeitern<sup>1</sup> wiesen die Diagramme der Mossit-Tapiolitglieder jedoch *überzählige* Linien auf, die auf eine *dreifache* Gitterperiode der c-Achse schließen ließen. Es handelte sich demgemäß nach V. M. GOLDSCHMIDT hier nicht um normale Rutil, sondern um Rutil mit dreifacher c-Periode und damit mit *dreifachem Zellenvolumen*, für die die Autoren die Bezeichnung „*Trirutil*“ vorschlugen. Da die normale Rutilzelle nur 2 Moleküle  $\text{TiO}_2$  enthält, so wäre ein Molekül  $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$  auch gar nicht in einer derartigen Monorutilzelle unterzubringen. Erst die Trirutilzelle gestattet die Unterbringung *ungeteilter* Mossit-Tapiolitmoleküle, so daß, rein chemisch gesehen, die Annahme von Trirutilen in diesen Fällen nicht nur gerechtfertigt wäre, sondern geradezu gefordert werden müßte.

Da die rutilartigen Fremdphasen im Zinnstein ebenfalls Mossit-Tapiolit-artige Substanzen sind, so wurden deshalb auch sie auf ihren Trirutilcharakter untersucht.

Zur Feststellung und Lagebestimmung von *Überstrukturlinien*, die eine Trirutilstruktur anzeigen würden, wurde zunächst die vollständige Durchindizierung eines Tapiolit-Pulverdiagrammes vorgenommen (Tapiolit aus Kimito-Finnland).

Es wurden zwei Diagramme hergestellt, und zwar ein normal belichtetes zur Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten nach der Methode von STRAUMANIS und MELLIS<sup>2</sup> und ein zur Sichtbarmachung auch schwächster Linien 12 Stunden lang belichtetes (normal eingelegtes) Diagramm. Die Auswertung des ersten Films ergab bei Indizierung als *Monorutil*:

$$a = 4,7688 \text{ \AA} \pm 0,0005;$$

$$c = 3,0932 \text{ \AA}.$$

<sup>1</sup> GOLDSCHMIDT, V. M. u. Mitarb.: Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente, Bd. VI. Oslo 1925.

<sup>2</sup> STRAUMANIS u. MELLIS: Z. Phys. Bd. 94, S. 184.

Die aus dem zweiten Diagramm ermittelten Indizes (Indizierung als Monorutil!) gibt die Tabelle 7 wieder.

Tabelle 7. Tapiolitdiagramm, Indizierung als Monorutil.

Linie Nr.	Intensität	2 r	$\sin^2 \theta$ gef.	$\sin^2 \theta$ ber.	hkl
1	s st	26,65	0,05272	0,05208	1 1 0
2	s st	34,65	0,08804	0,08792	0 1 1
3	m-s	37,9	0,10471	0,10415	2 0 0
4	s s	39,7	0,11446	0,11396	1 1 1
5	s s s	42,7	0,13159	0,13019	2 1 0
6	s s	46,75	0,15629	?	?
7	s s t	52,3	0,19288	0,19207	1 2 1
8	m-st	54,7	0,20962	0,20830	2 2 0
9	s	59,9	0,24755	0,24755	0 0 2
10	m	61,65	0,26080	0,26032	3 1 0
11	st	66,45	0,29822	0,29961	1 1 2
12	m-s	73,05	0,35195	0,35168	0 2 2
13	m	78,85	0,40077	0,40036	3 2 1
14	s	80,7	0,41660	0,41660	4 0 0
15	s-m	85,3	0,45624	0,45585	2 2 2
16	s s	86,75	0,46888	0,46868	3 3 0
17	st	91,1	0,50660	0,50790	3 1 2
18	s	92,95	0,52270	0,52075	4 2 0
19	s	99,85	0,58230	0,58610	3 2 2
20	s	109,6	0,66433	0,66260	4 0 2
21	s	111,4	0,67905	0,68716	2 1 3
22	s	112,6	0,68875	0,69020	4 1 2
23	st	116,05	0,71695	0,71615	3 3 2
24	s-m	123,2	0,77040	0,76830	4 2 2
25	s	126,3	0,79260	0,79121	0 3 3
26	m	130,4	0,82031	0,81733	1 3 3
27	s s	132,6	0,83521	0,83320	4 4 0
28	m	142,6	0,89437	0,89512	4 4 1
29	m	149,9	0,93011	0,92450	5 1 2

Wie die Tabelle zeigt, wurde nur eine einzige, sehr schwache *überzählige* Linie gefunden, so daß sich das vorstehende Tapiolitdiagramm als *Monorutil-diagramm* erweist. Überzählig ist lediglich die *Linie 6*, die sich aber zwanglos unter Zugrundelegung einer *Trirutilstruktur* ( $c = 3 \times 3,0932 = 9,2796$ ) indizieren läßt, wobei ihr jetzt die Indizes (122) zukommen. Sonst war trotz sorgfältigen Suchens keine Überstrukturlinie zu finden. Dies erscheint einigermaßen merkwürdig. Denn, würde eine ideale Trirutilstruktur vorliegen, dann müßten doch eine ganze Anzahl der durch Verdreifachung der *c*-Periode zusätzlich auftretenden Reflexe mit beobachtbarer Intensität neben den normalen Rutilreflexen auftreten. Statt dessen wurde nur diese einzige schwache Linie gefunden.

Das Ergebnis läßt sich vielleicht so deuten, daß vermutlich überhaupt Mono- und Trirutilstruktur eine Art Gleichgewicht bilden, das im vorliegenden Falle entweder primär, oder erst nachträglich, stark zugunsten der Monorutilform verschoben ist.

War bei dem untersuchten Tapiolit also immerhin noch eine Andeutung von Trirutilstruktur vorhanden, so ergab die Auswertung der mit Cu-, Co- und Mo-Strahlung hergestellten Pulverdiagramme der *aus den Zinnsteinen isolierten rutilartigen Phasen*, daß *außer in einem Fall überhaupt keine* auf Trirutilstruktur

hindeutende *Überstrukturlinien* vorhanden waren. Lediglich im Fall des Rückstandes 11 trat ebenfalls die (122)-Trirutillinie außerordentlich schwach auf. Zwar wurden gelegentlich in einigen Röntgendiagrammen schwache Fremdreflexe beobachtet, die aber weder zur Mono-, noch zur Trirutilstruktur gehörten. Es dürfte sich bei ihnen um Interferenzlinien ganz andersartiger Fremdbeimengungen (wahrscheinlich Silikate) handeln. Aus vorstehendem folgt also, daß die *in den Zinnsteinen nachgewiesenen Fremdphasen* mit Rutilstruktur durchgehend *Monorutile* sind.

Damit ergibt sich also der Befund, daß nach GOLDSCHMIDT für die im tetragonalen System (Raumgruppe  $D_{4h}^{14}$ ) kristallisierenden Verbindungen von der Formel  $\text{Fe, Mn(Nb, Ta)}_2\text{O}_6$  auf Grund dieser Formel Trirutilstruktur angenommen werden müßte, daß nach den vorliegenden Ergebnissen jedoch nur in einem Fall Trirutilanteile neben stark vorherrschenden Monorutilanteilen, in allen anderen Fällen aber ausschließlich Monorutilstruktur auftrat, obwohl hier ebenfalls Glieder der Mossit-Tapiolitgruppe vorlagen.

Diese widersprechenden Ergebnisse lassen sich folgendermaßen erklären: Nach der GOLDSCHMIDTSchen Vorstellung einer strengen Trirutilstruktur müssen die Kationen  $\text{Nb}_1$ ,  $\text{Ta}_1$ ,  $\text{Nb}_2$ ,  $\text{Ta}_2$  und Fe, Mn *strukturell ungleichwertig* sein und jeweils *feste Gitterorte* besetzen, während dieselben Kationen bei der Monorutilanschauung jedenfalls als praktisch *strukturell gleichwertig* anzunehmen wären und demgemäß im Sauerstoffgitter *statistisch verteilt* liegen müßten. Im Gegensatz zur rein *chemischen* Betrachtungsweise wäre dann die *kristallchemische* Formel dieser Monorutilphasen als  $\text{MeO}_2$  zu schreiben, wobei Me ohne Rücksicht auf Chemismus und Wertigkeit der Kationen Fe, Mn, Nb, Ta und im Fall der Zinnstein-Fremdphasen auch Sn, Ti usw. bedeuten kann. Bei dieser Auffassung macht naturgemäß auch die Unterbringung nur eines Teiles des chemischen Moleküls, nämlich  $(\text{MeO}_2)_2$ , keine Schwierigkeiten. Allerdings erscheint eine solche kristallchemische *Gleichwertigkeit* der Kationen bei Annahme extrem ionogenen Charakters etwas gezwungen, wie die folgenden Ionenradien<sup>1</sup> zeigen:  $\text{Fe}^{\text{II}} = 0,83$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}} = 0,91$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}} = 0,69$ ,  $\text{Ta}^{\text{V}} = 0,69$ . Es bestehen also erhebliche Raumerfüllungsunterschiede, die aber z. B. bei stärkerer Tendenz zur unpolaren Bindung erheblich gemildert wurden. Doch sei dieser Weg nicht weiter verfolgt.

Eine befriedigende Deutungsmöglichkeit erscheint nun auf der Grundlage neuerer Untersuchungen von *Substanzen vom Typ  $\text{ABX}_4$*  durch KARIN BRAND<sup>2</sup> gegeben. Nach diesen Untersuchungen besitzen auch letztere Substanzen nur *echte Monorutilstruktur*, obwohl die chemische Formel und die Analogie zum Trirutilgedanken in diesem Fall einen *Dirutil* (zweifache *c*-Periode) nahelegen könnte, z. B. bei einer Verbindung wie  $\text{FeNbO}_4$  ( $a = 4,68$ ,  $c = 3,05$ ). Auch hier müssen also die Elemente Fe und Nb *strukturell gleichwertig*, also statistisch verteilt, sein, wobei jetzt allerdings das Molekül gerade den Zellenraum ausfüllt. In diesem Fall ist eine statistische Verteilung der Kationen jedoch sehr gut verständlich, da jetzt das Fe *dreiwertig* anzunehmen wäre, so daß die Ionenradien nunmehr *gut* übereinstimmen ( $\text{Fe}^{\text{III}} = 0,67$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}} = 0,69$ ).

<sup>1</sup> Nach GOLDSCHMIDT 1926.

<sup>2</sup> BRAND, KARIN: X-ray studies on  $\text{ABO}_4$  compounds of rutile type and  $\text{AB}_2\text{O}_6$  compounds of columbite type. Ark. Kem. Mineral. Geol. Bd. 17a, Nr. 15.

Auf dieser Basis läßt sich nun auch die Monorutilstruktur der Verbindungen vom Formeltypus der natürlichen Mossite und Tapiolite zwangloser verstehen als bisher, nämlich als *Mischphase* zwischen  $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$  und  $\text{NbO}_2$ , die beide Monorutilstruktur besitzen ( $\text{NbO}_2$ :  $a = 4,77$ ,  $c = 2,96$  nach GOLDSCHMIDT). Die Wertigkeiten der einzelnen Metallionen sind bei dieser Auffassung anders als im Fall der üblichen Mossit-Tapiolitformel, die nur zweiwertiges Fe und Mn zuläßt. Es wäre nämlich Fe und Mn nunmehr dreiwertig anzunehmen, dafür aber 50% Nb, Ta vierwertig, während die restlichen 50% Nb, Ta fünfwertig bleiben (vier- und fünfwertiges Nb, Ta besitzen praktisch gleiche Ionenradien). Hiernach erscheint die Frage *Monorutil-Trirutil* also als eine Frage der *Verschiebung der Wertigkeiten der Metallatome*. Stellt man sich Mossit-Tapiolit also als  $\text{Fe}, \text{Mn}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4 - (\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_2$  - Mischkristall vor, so dürfte aber weiter folgen, daß die *isomorphe Zumischung* von einfachen Monorutilen wie  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SnO}_2$  die Monorutilphase stabilisiert, und umgekehrt kann auch erwartet werden, daß die *Entmischung* von Mossit-Tapiolit aus Zinnstein, also aus einer Monorutilphase, auch die Struktur der *entmischten Phase* nach der *Monorutilseite* hinneigt, so daß die an den Zinnsteinfremdphasen gefundenen Ergebnisse gut verständlich wären.

Auf der anderen Seite erscheint aber auch die Bildung echter *Trirutile* möglich, insbesondere dann, wenn diese sich frei bilden können und möglichst keine die Monorutilform stabilisierenden Beimischungen enthalten. Damit wäre auch verständlich, daß manche frei gebildeten Mossit-Tapiolite der Natur, wie GOLDSCHMIDT fand, Trirutilstruktur aufweisen. Allerdings sollte man auf Grund dieser Überlegungen bei den Ilmenorutilen und Strüveriten eher die Monorutilform erwarten.

Schließlich wäre noch eine *dritte Möglichkeit* der Bildung der rutilartigen *Zinnstein-Fremdphasen* denkbar: Infolge ihres ausgesprochenen Monorutilcharakters kann man sie sich einfach aufgebaut denken aus  $\text{Fe}(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_4$ , in dem ein Teil des Fe, Nb und Ta statistisch ersetzt ist durch die hinsichtlich ihrer Radien ähnlichen Ionen  $\text{Mn}^{\text{III}}$  (0,70),  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  (0,74),  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  (0,64) und  $\text{W}^{\text{IV}}$  (0,68), wenn nötig, im gekoppelten Ersatz.

Einige weitere neuere Arbeiten, die sich mit Niobaten und Tantalaten beschäftigen, waren nur in sehr unvollständigen Auszügen zu erhalten, die keine Beurteilung zuließen. Auf sie konnte daher nicht näher eingegangen werden<sup>1</sup>.

#### b) Sonstige Fremdphasen.

Neben den in den weitaus meisten Zinnsteinen gefundenen rutilartigen Fremdphasen sind die *übrigen*, in Tabelle 4b—d aufgeführten, *Rückstandsphasen* nur von untergeordneter Bedeutung.

Die *Zinnsteine der zweiten Gruppe* (Tabelle 4b) zeigen in ihrem Rückstands-Pulverdiagramm die Interferenzlinien von metallischem *Wolfram*. Dieses könnte gemäß Aufstellung auf S. 612 einerseits in Form des im Rutilgitter kristallisierenden  $\text{WO}_2$  im Zinnstein vorgelegen haben, andererseits könnte es aber auch entsprechend dem natürlichen *Zusammenvorkommen* (Paragenese) von *Niobaten*

<sup>1</sup> KARIN AMARK, PERCY QUENSEL: Geol. Fören Stockholm Förh. Bd. 63 (1941) S. 295, 300. — BYSTRÖM, HÖK u. MASON: Ark. Kem. Mineral. Geol. B, Bd. 15 (1941) Nr. 4.

und Wolframaten in Form von Wolframiten, die, wie Vorversuche ergaben, durch das Reduktionsverfahren zu metallischem Wolfram reduziert werden, im Zinnstein vorhanden gewesen sein. Letztere Annahme wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß in all den Fällen, in denen Wolfram in den Zinnsteinrückständen gefunden wurde, diese Zinnsteine mit Wolframit  $[\text{Fe}, \text{Mn}(\text{WO}_4)]$  in Paragenese vorkommen, sei es, daß Wolframit unmittelbar auf derselben Lagerstätte einbrach (besonders in erzgebirgischen Lagerstätten), sei es, daß Wolframlagerstätten in der engeren und weiteren Umgebung auftraten. Wolframgehalte von Zinnsteinen können mithin als Indikator für den Chemismus des erzspendenden Herdes und damit auf mögliche Wolframlagerstätten angesehen werden.

Wiederum erhebt sich die Frage, wie der Wolframit im Zinnstein enthalten sein könnte, d. h. ob er als *kristalliner Einschuß* oder in *isomorpher Mischung* im Zinnsteingitter vorliegt. Derartige Isomorphien sind zwar bisher noch nicht bekannt, ließen sich jedoch analog der in den vorhergehenden Abschnitten diskutierten Isomorphie  $\text{FeNbO}_4 \longleftrightarrow \text{SnO}_2$  verstehen. Ob auch hier eine Tendenz zu einer *Wertigkeitsänderung*, wie beim  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{Nb}, \text{Ta})_2\text{O}_6$  diskutiert, durch ein Wirtgitter erzwungen werden kann, sei dahingestellt. Immerhin wäre auf diesem Weg ein geringfügiger, ehemals isomorpher, jetzt entmischter, Einbau auch von  $(\text{Fe}, \text{Mn})(\text{WO}_4)$  mit *Rutilstruktur* durchaus denkbar. Leider ließ sich diese Frage nicht experimentell prüfen, da die wolframhaltige Phase trotz Variierung der Versuchsbedingungen stets zerstört wurde.

Zwischen der ersten und zweiten Gruppe der Zinnstein-Rückstände bestehen naturgemäß Übergänge, wie das Beispiel des Zinnsteins 8 zeigt, dessen Röntgenogramm neben den W-Linien auch die Linien anderer Substanzen (wahrscheinlich Niobate) aufweist.

Die dritte Zinnsteingruppe (Tabelle 4c) weist komplexe und recht linienreiche Rückstandsdiagramme auf, die eine sichere Deutung nicht zulassen. Da die auf Grund des analytischen Befundes in Frage kommenden Oxyde  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeTiO}_3$  usw. bei dem benutzten Verfahren gelöst werden, mithin nicht in Frage kommen, so kann der Rückstand nur aus dunklen Silikaten bestehen. Ob diese Silikate auch die Färbung des entsprechenden Zinnsteins wesentlich bedingen, muß offen bleiben.

Das Fehlen von Interferenzlinien bei den Zinnsteinrückständen der vierten Gruppe (Tabelle 4d) kann nur durch die geringe Teilchengröße bzw. geringes Anspruchsvermögen der Fremdstoffeinlagerungen auf Röntgenstrahlen erklärt werden. Im Fall 3 und 19 scheint der Rückstand vornehmlich aus kolloidaler Kieselsäure zu bestehen (die helle Farbe des Rückstandes spricht dafür), im Fall 30 können auch andere dunkelgefärbte Phasen beteiligt sein.

### C. Folgerungen.

#### Einfluß der Fremdphasen auf einige physikalische Eigenschaften des Zinnsteins.

Nach vorstehenden Ergebnissen sind als Hauptursache der Zinnsteinfärbung also im Zinnstein eingelagerte Entmischungskörper von vorwiegend *submikroskopischer Teilchengröße* anzunehmen, und zwar handelt es sich in erster Linie um Mischphasen der Reihe Mossit-Tapiolit-Ilmenorutil-Strüverit, die ihrerseits deutliche *Sn-Gehalte* in ihr Gitter aufgenommen haben. Eine ähnliche, wenn auch

untergeordnete, Bedeutung für die Zinnsteinfärbung können auch aus dem Zinnstein entmischte Fe-Wolframatphasen haben, doch konnte deren Natur experimentell nicht nachgewiesen werden. All diese Kristallphasen sind im freien Zustand (natürliche Beispiele) ziemlich *opaque* und halbmimetallisch reflektierende Medien, die somit schon in *geringer* Konzentration im Zinnstein starke Färbung hervorrufen könnten.

Die *Teilchengröße* der Entmischungskörper liegt, da die Rückstandsdiagramme fast durchweg recht klare und scharfe Linienbilder aufweisen, in der Regel weit über den atomaren bzw. quasiatomaren Größenordnungen und reicht bis an die Grenze der optischen Auflösbarkeit, wie auflichtmikroskopisch festgestellt werden konnte. Daß die Größe der Teilchen nicht ohne Bedeutung für die *Intensität* der Zinnsteinfärbung ist, bewies bereits der auf S. 600 beschriebene Temperungsversuch. Der Versuch zeigte, daß unter dem Einfluß hoher Temperatur infolge Sammelkristallisation eine Vergrößerung der Entmischungskörperchen unter gleichzeitiger Aufhellung der Zinnsteinfärbung eintritt. Ein ähnliches Phänomen beobachtete bereits früher A. DITTMANN<sup>1</sup> an Zinnsteinen aus Ehrenfriedersdorf, ohne jedoch eine befriedigende Erklärung dieser Erscheinung zu finden.

Es können aber auch, wenngleich sehr wahrscheinlich weit seltener als Niobate-Tantalate, Oxyde, wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeTiO}_3$  usw., als färbendes Prinzip im Zinnstein angenommen werden. Hierfür spricht vor allem der erzmikroskopische Befund des Altenberger Zinnsteins 16, in dem eine erhebliche Menge  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  festgestellt wurde. Eine derartige Möglichkeit ist auch deshalb nicht von der Hand zu weisen, da zwischen diesen Phasen und dem Zinnstein zwar keine totalisomorphen, wohl aber partiell-isomorphe Gitterbeziehungen im Sinne von A. NEUHAUS (vgl. S. 595) bestehen.

Über die *Entstehung*, besonders der rutilartigen Fremdphasen im Zinnstein, kann folgendes gesagt werden:

Zinnstein kristallisiert als typisches Mineral der *pegmatitisch-pneumatolytischen* Bildung bei Temperaturen von etwa 600–400° zusammen mit anderen Lösungsgegnossen dieser geochemischen Bildungsphase (vor allem Nb, Ta, Ti usw.), aus den überkritischen Restlaugen extrem saurer Silikatmagmen aus und bildet mit diesen Elementen beim Kristallisieren zunächst ein *homogenes Oxydgemisch mit Rutilstruktur*. Dieses wird im Verlauf der langsamen Abkühlung instabil und entmischt im festen Zustand, wobei die ursprünglich homogene Mischphase den jeweiligen p/t-Bedingungen entsprechend in *gesättigte Grenzmischkristalle* von einerseits  $\text{SnO}_2$  nebst molekulardispersen Restoxyden und andererseits von Mossit-Tapiolit, ebenfalls nebst restlichen molekulardispersen Oxyden, darunter vor allem  $\text{SnO}_2$ , zerfallen sein dürfte. Hierbei ist die hohe Konzentration besonders von Sn im Mossit-Tapiolit als Auswirkung des Massenwirkungsgesetzes geradezu zu fordern. Eine analoge Bildungsart dürfte auch bei den in einigen Zinnsteinen vermuteten *Wolframatphasen* anzunehmen sein.

Auch im *entmischten Zustand* äußern sich zwischen den Niob-Tantal-Fremdphasen als Gastkomponenten und dem Zinnstein als Wirtskristall die bestehenden *Gitterbeziehungen*, wie die mehrfach beobachtete Orientierung der Fremdphasen

<sup>1</sup> DITTMANN, A.: Diss. Heidelberg 1910.

zum Wirtgitter anzeigt. Die Entmischung ist also unter *Erhaltung einzelner Gitterelemente als Ausgangsbezirke der Phasenneubildung* (Impflinien, Impfnetzebenen) erfolgt.

Aber auch sofern nicht-tetragonale Oxydphasen im Zinnsteingitter eingelagert sind, dürften noch gewisse Gitterbeziehungen anzunehmen sein, die die Phasenneubildung im festen Zustand erleichtern, wie die orientierte Verwachsungsfähigkeit z. B. von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{FeTiO}_3$  mit Rutil zeigt. Solche Gitterbeziehungen sind allerdings nicht mehr totalisomorpher Natur, sondern nur noch partiellisomorph im Sinne von A. NEUHAUS (s. S. 595).

*Entmischungen* der besprochenen Art, die sich aus gitterverwandtschaftlichen Gründen bevorzugt auf ganz bestimmten Netzebenen anreichern, bedingen aber nach diesen *Kristallebenen Schwächerichtungen der Kohäsion sowie der chemischen Angreifbarkeit*. Tatsächlich wurden derartige Änderungen der mechanischen Festigkeit beim Pulvern auch deutlich bemerkt, so besonders bei Zinnstein 17.

Die zunächst angenommene Möglichkeit, daß auch dunkel gefärbte *Silikate* eine intensivere Zinnsteinfärbung bewirken könnten, kann nach allem wohl fallen gelassen werden, da die Farbkraft der dunklen Silikate für die beobachteten Effekte viel zu gering ist.

Alle bisherigen Deutungen beruhen auf Einlagerung irgendwelcher materieller Fremdteilchen. Außer dieser Deutung ist aber noch eine prinzipiell andersartige Ursache der Zinnsteinfärbung zum wenigsten denkbar, wie sie z. B. beim  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ † beobachtet wurde. Diese Verbindung ist farblos, sofern ihre Zusammensetzung der stöchiometrischen genau entspricht. Bei geringstem *Sauerstoff-Unterschuß* wird sie jedoch schnell sehr dunkel bis opak. Da derselbe Effekt auch bei  $\text{TiO}_2$  beobachtet wurde, liegt die Möglichkeit nahe, daß auch der strukturgleiche Zinnstein bei geringen Sauerstoffunterschüssen Färbung zeigt. Allerdings dürfte ein derartiger Effekt beim Zinnstein nur von untergeordneter Bedeutung sein, da  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  im Gegensatz zu  $\text{Nb}^{\text{V}}$  Edelgasbau besitzt. Experimentelle Beobachtungen dieser Art bestätigten dies.

Aus dem vorausgegangenen ist ersichtlich, daß die verschiedenen Zinnsteine sich stark durch Natur, Menge und Dispersitätsgrad der in ihnen enthaltenen Fremdphasen voneinander unterscheiden. Als auffälligste Auswirkung dieser Erscheinungen wurde die *Zinnsteinfärbung* im vorhergegangenen ausführlich diskutiert. Ebenfalls eine Folgeerscheinung dieser Fremdstoffzumischungen ist aber offenbar auch das oft unterschiedliche Verhalten der Zinnsteine bei der *magnetischen und flotativen Aufbereitung*, wie kurz gezeigt werden soll.

Es ist ohne weiteres einleuchtend, daß das *magnetische Verhalten* einer Kristallart allgemein von der *räumlichen Verteilung, Natur und Menge* der in ihr enthaltenen *Fremdphase* abhängig sein muß. Im vorliegenden speziellen Fall werden also Kristallphasen, wie  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{FeTiO}_3$  und Wolframit, die als natürliche Mineralien *para- bis ferromagnetische* Medien darstellen, diese Eigenschaft im allgemeinen auch als Fremdphase im Zinnstein beibehalten und sie dem *diamagnetischen* Verhalten des reinen Zinnsteins überlagern. Ähnlich wie beim Wolframit dürfte aber auch das magnetische Verhalten der Fe- und Mn-reichen Niobate und Tantalate sein. Treten diese Phasen nun in genügend hoher Konzentration

† Vgl. G. BRAUER: Die Oxyde des Niobs. Z. anorg. allg. Chem. Bd. 248 (1941) S. 18.

im Zinnstein auf und ist ihr Dispersitätsgrad so hoch, daß auch durch feinste Aufmahlung eine Trennung vom Zinnstein nicht zu erreichen ist, dann wird ihre Anwesenheit das magnetische Verhalten der Zinnsteine und damit die *Brauchbarkeit der magnetischen Trennungsmethode* wesentlich beeinflussen.

Für das *flotative Verhalten der Zinnsteine* ist folgende Tatsache von erheblicher Bedeutung: Wie bereits schon weiter oben vermerkt, wird bei genügend hoher Fremdstoffkonzentration nach bestimmten Gitterrichtungen eine *Schwächung der Kohäsionskräfte* zu erwarten sein, so daß beim mechanischen Aufmahlen bevorzugt die Flächen freigelegt werden, auf denen die Fremdphase als mehr oder weniger kontinuierliche Haut angereichert ist. Solche Teilchen werden also *andersartige*, insbesondere *oberflächenchemische* und damit *Flotationseigenschaften* aufweisen, als Zinnsteinkristallite mit reiner Bruchfläche. Es wird demgemäß beim flotativen Verhalten der Zinnsteine nicht nur die Natur, sondern gerade auch der *Verteilungszustand* der Fremdphasen eine Rolle spielen, derart, daß starke Entmischung, d. h. kristalline Verteilung und Anreicherung in den dicht besetzten Netzebenen, die Flotation anders beeinflußt, als z. B. atomarequasiatomare bzw. ganz grobe Verteilung.

Die in vorliegender Arbeit gewonnenen Ergebnisse gestatten schließlich noch einige roh orientierende *geochemisch-lagerstättlichen* Folgerungen:

Betrachtet man nämlich den Nb-, Ta- und W-Gehalt, so zeigt sich, daß die *afrikanischen* Zinnsteine sämtlich durch deutliche Nb-Ta-Gehalte, aber fehlenden W-Gehalt, ausgezeichnet sind, während vor allem die *erzgebirgischen* Zinnsteine durchweg einen auffallenden W-Gehalt aufweisen. Letztere lassen sich auf Grund ihres Nb-Ta-Gehalts wieder gliedern in die Nb-Ta-haltige, auch geographisch zusammengehörende, Zinnwald-Altenberger Gruppe und in die übrigen Nb-Ta-freien Lagerstätten des Erzgebirges. Bezeichnenderweise sind nun gerade die afrikanischen Lagerstätten vielfach zugleich Nb-Ta-Lagerstätten, während das Erzgebirge neben Zinn an vielen Stellen Wolframvorkommen beherbergt. Der Gehalt der Zinnsteine an Nb-Ta und W gibt also offenbar bereits gewisse Hinweise darauf, ob in der Nähe der betrachteten Zinnsteinlagerstätten Nb-Ta- oder W-Vorkommen erwartet werden können. Schließlich bestätigt sich der von BOROVICK und GOTMAN (s. S. 594) mitgeteilte Befund, daß der Nb-Ta-Gehalt der Zinnsteine gern auf *pegmatitische* Genese der Lagerstätte hinweist, während Abwesenheit von Nb-Ta auf *hydrothermale* bis *pneumatolytische* Entstehung deutet.

#### *Zusammenfassung.*

Im Gegensatz zum künstlichen, reinen, kristallinen  $\text{SnO}_2$  sind die natürlichen Zinnsteine fast alle mehr oder weniger tief gefärbt bis beinahe undurchsichtig. Über die Ursachen dieser Färbung war bisher nichts Sicheres bekannt, doch konnte nach den bisherigen Schrifttumsangaben vermutet werden, daß sie irgendwie mit Gehalten an Fe, Mn, Ti, Nb und Ta in irgendeiner unbekannten Form in Beziehung zu bringen sei. Da anzunehmen war, daß diese Fremdstoffgehalte im Zinnstein auch von erheblicher Bedeutung für sein magnetisches und Oberflächenverhalten sein würden, erschien es wünschenswert, die Frage der Zinnsteinfärbung und damit die der genannten Fremd Beimengungen zu klären. Diese Aufgabe bildet den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

Hierzu standen an Untersuchungsgut 36 Zinnsteine zur Verfügung, und zwar 20 Proben aus verschiedenen afrikanischen, 2 aus australischen und 14 aus europäischen, vornehmlich erzgebirgischen, Lagerstätten.

1. Von allen Proben wurden Anschliffe hergestellt und diese auflichtmikroskopisch untersucht. Hierbei wurden in einigen Zinnsteinen, und zwar vornehmlich in den dunklen, hell reflektierende, meist orientiert eingelagerte, Entmischungskörperchen festgestellt, deren Größe an der Grenze der optischen Auflösbarkeit liegt ( $1\ \mu$  und kleiner).

2. Um den Chemismus der Fremd Beimengungen zu bestimmen, wurden die Zinnsteine zunächst ohne aufschließende Vorbehandlung spektralanalytisch untersucht. Da dieses Verfahren sich wegen des störenden starken Zinnüberschusses als ungeeignet erwies, wurden besondere Aufschluß- und Abbauverfahren zur Anreicherung und möglichst schonenden Isolierung der Fremdbestandteile angewandt, und zwar insbesondere der chlorierende und der reduzierende (mit Wasserstoff bei  $700^\circ$ ) Aufschluß. Mit letzterer Methode gelang die Isolierung eines Teiles der nicht atomdispersen Nebengemengteile als Reduktionsrückstand.

Die Reduktionsrückstände wurden der spektralanalytischen und röntgenographischen Untersuchung unterworfen. Auf Grund dieser Untersuchungen wurden sie folgendermaßen eingeteilt:

a) Eine Gruppe von Zinnsteinen, und zwar der Großteil der untersuchten Proben, lieferte Reduktionsrückstände, die sich auf Grund ihres Interferenzlinienmusters als im Rutiltyp kristallisierende Substanzen erwiesen und auf Grund des spektralanalytischen Befundes vornehmlich aus Sn, Fe, Mn, Ti, Nb und Ta zusammengesetzt waren. Es handelt sich demgemäß um Verbindungen der Mischreihe Mossit  $(\text{Fe, Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$ -Tapiolit  $(\text{Fe, Mn})\text{Ta}_2\text{O}_6$ -Ilmenorutil (Mossit mit  $\text{TiO}_2$ -Gehalt)-Strüverit (Tapiolit mit  $\text{TiO}_2$ -Gehalt), die außerdem noch bedeutende Sn-Gehalte in ihr Gitter aufgenommen haben. Sie sind identisch mit den auflichtmikroskopisch festgestellten Phasen und mithin häufigster Farbträger der natürlichen Zinnsteine.

Zur näheren Beurteilung mannigfacher und ungewöhnlicher Mischbarkeitsverhältnisse innerhalb der vorstehenden farbverursachenden Fremdphase wurden Präzisionsaufnahmen angefertigt und in Abhängigkeit von Chemismus diskutiert.

Die Strukturuntersuchung ergab weiter, daß sämtliche eingelagerten Fremdphasen dieses Typs Monorutilstruktur besitzen. In diesem Zusammenhang wurde die Frage Monorutil-Trirutil an Hand von Beispielen ausführlich diskutiert.

b) Eine zweite Gruppe von Zinnsteinen lieferte Rückstände mit dem Interferenzlinienmuster von metallischem Wolfram. Dieses dürfte primär wahrscheinlich als  $(\text{Fe, Mn})\text{WO}_4$  als selbständige färbende Phase im Zinnstein vorgelegen haben, ist jedoch bei der Reduktion zerstört worden, wie Blindversuche mit natürlichem Wolframit bestätigten.

c) Eine dritte Gruppe von Zinnsteinen lieferte Rückstände mit linienreichen, noch nicht ausdeutbaren Interferenzlinienbildern. Der analytische Befund läßt auf dunkle Silikate schließen, die aber infolge ihrer geringen Farbkraft kaum als färbendes Prinzip im Zinnstein in Frage kommen dürften. Es wird vielmehr vermutet, daß in diesem Fall Oxyde, wie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeTiO}_3$  usw., die Färbung bewirken. Ihre Isolierung und damit ihr Nachweis war bisher jedoch nicht möglich.

d) Einige wenige Zinnsteine, es waren meist farblose, lieferten überhaupt keine Rückstände, bzw. nur solche, die sich als röntgenamorph erwiesen.

3. Aus vorstehenden Ergebnissen ließen sich weiterhin zwei wichtige Folgerungen ziehen:

a) Das verschiedenartige Verhalten des im reinen Zustand diamagnetischen Zinnsteins bei der magnetischen Aufbereitung wird durch die Einlagerung hochdisperser para-ferromagnetischer Niob-Tantal- und Wolframatphasen verursacht. Ferner bewirken diese Fremdphasen infolge ihrer bevorzugten Anreicherung nach bestimmten Gitterrichtungen gewisse Schwächezonen der Kohäsion, so daß beim Aufmahlen bevorzugt diese Zonen, die infolge Anreicherung der Fremdkomponente naturgemäß ein andersartiges Oberflächenverhalten als reiner Zinnstein aufweisen, freigelegt werden. Dies könnte die Ursache des oft schwankenden Verhaltens der Zinnsteine bei der flotativen Aufbereitung bilden.

b) Ihr Auftreten im Zinnstein erlaubt Rückschlüsse auf die Bildungsbedingungen im geochemischen Ablauf und auf die Zusammensetzung des erzspendenden Herdes und gestattet somit unter Umständen eine Prognose auf Niob-Tantal- bzw. Wolframitlagerstätten.

Für die Bereitstellung von Apparaten und Mitteln zur Durchführung der vorstehenden Arbeit sei insbesondere der Deutschen Forschungsgemeinschaft gedankt. Den benutzten Q 24 stellte lebenswürdigerweise das hiesige Eduard-Zintl-Institut zur Verfügung.

Ferner sei gedankt den zahlreichen Stellen, die die untersuchten Zinnsteine spendeten bzw. leihweise überließen: Der Leitung des Kongomuseums Tervuren bei Brüssel; Herrn Prof. Dr. F. SCHUMACHER, Bergakademie Freiberg i. Sa.; Herrn Prof. Dr. G. BERG, Preußische Geologische Landesanstalt, Berlin; Herrn Prof. Dr. P. RAMDOHR, Universität Berlin; Herrn H. BARZIN, Direktor der „Géomines“, Brüssel; Herrn Prof. THOREAU, Universität Löwen; Herrn Prof. POLINARD, Antwerpen und der Zwitterstock A.G., Altenberg i. Erzgebirge.

Zu besonderem Dank bin ich meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. NEUHAUS, verpflichtet, der durch stete Unterstützung und wertvolle Ratschläge meine Arbeit weitgehend gefördert hat.

Dr. WERNER NOLL, Darmstadt, Technische Hochschule, Mineralogisches Institut.

Aus dem Mineralogisch-Geologischen Institut der Technischen Hochschule München.

## Das Serpentin-Gabbro-Vorkommen von Wurlitz und seine Mineralien.

(Grünschieferzone der Münchberger Gneismasse.)

Von

FRANZ ROST.

Mit 42 Textabbildungen.

(Eingegangen am 28. Dezember 1948.)

Inhaltsübersicht.	Seite
Einleitung . . . . .	627
Problemstellung . . . . .	628
I. Petrographische Untersuchungen an Gesteinen und Mineralien . . . . .	629
A. Lage und allgemeine Beschreibung des Serpentin-Gabbro-Massivs und des Steinbruchs an der Wojaleite bei Wurlitz . . . . .	629
B. Der Gesteinsbestand . . . . .	630
1. Serpentin . . . . .	630
Maschenserpentin . . . . .	630
Antigoritisierung . . . . .	633
Kluftchrysotilbildung im Serpentin . . . . .	633
Schalenbildung des Serpentinits . . . . .	635
Breccienserpentin (Westbruch) . . . . .	636
Zusammenfassung der Bildungsbedingungen einzelner Serpentinformen . . . . .	636
Schieferserpentin der westlichen Wojaleite . . . . .	637
2. Gabbroide Gesteine . . . . .	638
Gesteinsbildende Mineralien . . . . .	639
a) Diallag . . . . .	639
b) Zoisitsaussurit . . . . .	639
c) Granat . . . . .	640
d) Vesuvian . . . . .	641
3. Chemismus der durch die Saussuritisierung und weitere metamorphe Um- wandlung gebildeten Mineralien . . . . .	642
4. Weitere metamorphe Umwandlungsvorgänge im Gabbro . . . . .	643
a) Prehnitisierung . . . . .	643
b) Chloritisierung . . . . .	644
5. Die Grenze zwischen Serpentin und Gabbro . . . . .	646
Verwachsungen zwischen Chlorit und Antigorit . . . . .	648
6. Diopsidaderen im Serpentin und Gabbro . . . . .	649
7. Verschieferte Tektonite aus der Grenzregion . . . . .	650
8. Die gangförmige Biotit-Hornblende-Einlagerung im Westbruch . . . . .	652
9. Tremolitaderbildung und Tremolitisierung . . . . .	654
10. Übergänge von Gabbro zu Gabbroamphibolit im Ostbruch . . . . .	656
C. Die Kluftmineralien . . . . .	658
1. Die Mineralien im Serpentin . . . . .	659
2. Die Mineralien im Gabbro und seinen Umwandlungsprodukten . . . . .	661
3. Vergleich der Wurlitzer Minerallagerstätte mit alpinen Mineralklüften . . . . .	663
D. Zusammenfassende Darstellung der Genese des Gesteins- und Mineralbestandes in Zusammenhang mit tektonischen Vorgängen . . . . .	664
1. Der primäre Gesteinsbestand . . . . .	664
2. Die weitere tektonisch-metamorphe Gesteinsumformung . . . . .	665

	Seite
II. Der Gehalt akzessorischer Elemente in Wurlitzer Gesteinen und Mineralien und ihr Verhalten bei Umwandlungsvorgängen. . . . .	667
A. Spektralanalytische Methodik . . . . .	667
Apparatur . . . . .	667
Vorbereitung der Analysesubstanz . . . . .	668
Testmischungen . . . . .	668
Auswertung . . . . .	670
B. Ergebnisse der spektralanalytischen Bestimmungen . . . . .	671
1. Serpentin . . . . .	671
2. Serpentin-Diallagit . . . . .	672
3. Gabbro . . . . .	674
Zusammenfassung der Analysenergebnisse der Diallage . . . . .	678
4. Chloritisierung . . . . .	678
5. Diopsidaderne und diopsidführende Tektonite . . . . .	682
6. Biotit-Hornblende-Gang . . . . .	683
7. Tremolitbildung . . . . .	683
8. Kluftmineralien . . . . .	684
C. Zusammenfassung der spektralanalytischen Ergebnisse . . . . .	685
Zur Geochemie akzessorischer Elemente in basischen und ultrabasischen Gesteinen . . . . .	685
Zusammenfassung . . . . .	687
Literaturverzeichnis . . . . .	688

### Einleitung.

Die Münchberger Gneismasse wird im Südwesten und Südosten von einer bis zu einigen Kilometer breiten Grünschieferzone umsäumt, zu deren charakteristischem Gesteinsbestand zahlreiche Serpentin-vorkommen größerer Ausdehnung gehören. Nach dem Massiv des *Haidbergs* bei Zell ist das zweitgrößte Vorkommen das westlich von *Wurlitz* gelegene, das an der *Wojaleite* seit vielen Jahren in einem Steinbruchbetrieb zur Gewinnung von Schottermaterial abgebaut wurde. Im Verband mit dem Serpentin, mit Übergängen von Diallag-serpentin und Diallagit, gewinnt an der *Wojaleite* ein Saussuritgabbro größere Bedeutung, während sich sonst der Gabbro und aus ihm metamorph umgewandelte Gesteinstypen, wie Vesuvianfels und andere, in der Umgebung von *Schwarzenbach* a. d. Saale und am *Haidberg* bei Zell auf wenig mächtige Einlagerungen im Serpentin beschränken.

Vielfach widersprechend waren die Annahmen über das Ausgangsgestein der Serpentinite der Grünschieferzone, zu denen das Wurlitzer Vorkommen gehört. Aus der büschelig-fasrigen Struktur des Serpentinits und aus dem höheren Aluminiumgehalt — verglichen mit den Serpentiniten der zentralen Gneismasse — schloß C. W. GÜMBEL [1] auf Hornblende und Chlorit als Primärmineralien. Auch P. MICHAEL [2] schreibt teilweise den Serpentin einen „amphibolitischen Ursprung“ zu, läßt jedoch auch gleichzeitig eine Beteiligung pyroxenitischen Materials gelten. Neben weiteren, ebenfalls heute überholten Anschauungen über eine Serpentinentstehung aus Gabbro (R. LEPSIUS [3]) und Diabas (E. KOHLER [4]) kommt M. ZIEGLER [5] nach Beobachtungen über Olivinreste und einer typischen Maschenstruktur des Serpentin zu dem Schluß, daß der Serpentin aus Olivin, zumindest aber aus feldspatfreien Eruptivgesteinen hervorgegangen ist. F. DEUBEL [6] bestätigte die

Maschenstruktur neben der Antigoritstruktur, konnte aber ebensowenig wie H. LAUBMANN [7] Reste von Olivin nachweisen. Im Hinblick auf die genetischen Beziehungen stellte W. N. BENSON [8] die „Kristallisation von Antigorit aus Maschenserpentin fest, da in den Serpentin von Wurlitz die maschenähnlichen Bänder sekundären Magnetits von Antigorit durchschnitten sind“. Zusammenfassend hält es H. LAUBMANN [7] „für höchst wahrscheinlich, daß auch die Serpentine des Fichtelgebirges aus Peridotiten hervorgegangen sind, sei es, daß die Serpentinisierung unter dem Einfluß eines granitischen Schmelzflusses oder durch autometamorphe Umwandlung als Folge einer langandauernden postvulkanischen Nachwirkung eines nach der Tiefe nicht unterbrochenen peridotitischen Magmas eingeleitet wurde“.

In der schon genannten Arbeit über die Saussuritgabbros des Fichtelgebirges behandelt P. MICHAEL [2] ausführlich das Vorkommen des Gabbro in Wurlitz und sein Verhältnis zum umgebenden Serpentin. Auf genaue Geländebeobachtungen und zahlreiche Dünnschliffuntersuchungen gestützt betont er die enge Verbindung von Gabbro und Serpentin und schließt daraus auf eine nahezu gleichzeitige Entstehung, die er allerdings, der neptunistischen Theorie über Gesteinsentstehung folgend (1888), als sedimentär ansieht. Er unterscheidet zwei Arten der Saussuritisierung, die zur Bildung von Granat- und Zoisitsaussurit führen und erkennt die Bedeutung weiterer Umwandlungsvorgänge, der fast alle Mineralien des Gabbro anheimfallen, deren Endprodukt er jedoch fälschlicherweise als Serpentin anspricht (Chlorit! der Verfasser). Das Auftreten der bekanntgewordenen Mineralien von Wurlitz im Serpentin und Gabbro wurde von P. MICHAEL ebenfalls Umwandlungsvorgängen zugeschrieben, was durch die neuere Bearbeitung dieses Mineralvorkommens von H. LAUBMANN [7] bestätigt wurde, der die Mineralparagenese des Gabbro ausdrücklich von der des Serpentin trennt.

### Problemstellung.

Im Rahmen einer geochemisch-petrographischen Untersuchung der ultrabasischen Gesteine der Münchberger Gneismasse haben neue Beobachtungen in dem seither durch neue Aufschlüsse wesentlich vergrößerten Steinbruch an der *Wojaleite* bei Wurlitz den Verfasser veranlaßt, die Genese des Gesteinsbestandes und der Mineralien zusammenfassend zu behandeln. In erster Linie war die Stellung des Gabbro und der daraus abzuleitenden Gesteine zum Serpentin klarzulegen und die metamorphen Umwandlungsvorgänge zu entwirren, die in Verbindung mit tektonischen Bewegungen besonders an der Grenze beider Gesteine die Bildung einer mannigfachen Gesteinsserie verursachten, wobei chemische Wechselwirkungen eine wesentliche Rolle spielten. Im Zusammenhang damit war die Entstehung der Kluftmineralien im Serpentin und Gabbro nach Herkunft des Stoffbestandes und Ursachen der Stoffmobilisation zu deuten und die sich ergebenden Parallelen zu der Entstehung alpiner Kluftminerallagerstätten auszuarbeiten. Es wurde dabei als Ziel angestrebt, ein genetisches Gesamtbild des Steinbruchs an der *Wojaleite* zu entwerfen.

Als zweite Aufgabe sollte das geochemische Verhalten wesentlicher und akzessorischer Elemente in Gesteinen und Mineralien bei den verschiedenen

Umwandlungsvorgängen untersucht werden um an Hand möglichst zahlreicher spektrographischer Analysen einen an einer „Lagerstätte“ gewonnenen Beitrag zur Geochemie von *Nickel*, *Kobalt*, *Chrom*, *Mangan*, *Titan*, *Scandium* und *Vanadium* liefern zu können. Es sollte dabei auch untersucht werden, wieweit sich aus dem Gehalt an akzessorischen Elementen — Leitelementen nach V. M. GOLDSCHMIDT — Aussagen über die Entstehung von Gesteinen und Gesteinsmineralien machen lassen.

## I. Petrographische Untersuchungen an Gesteinen und Mineralen.

### A. Lage und allgemeine Beschreibung des Serpentin-Gabbro-Massivs und des Steinbruchs an der Wojaleite bei Wurlitz.

Das Serpentinmassiv westlich von Wurlitz, in dessen mittlerem Teil nach den bis heute bekannten Aufschlüssen der Gabbro eingelagert ist, erstreckt

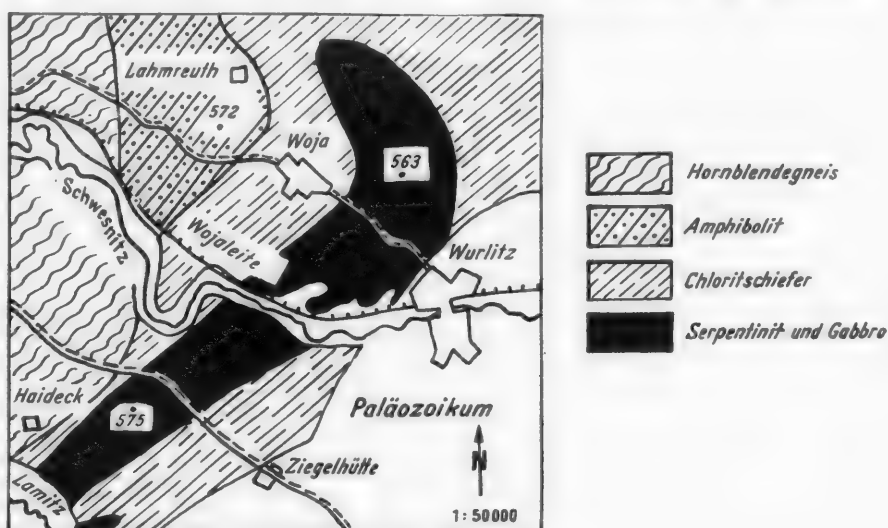


Abb. 1. Geologische Kartenskizze von Wurlitz.

sich in mehr oder weniger konkordanter Lage zu den umgebenden chloritischen Schiefern in einem langgezogenen, nach Westen offenen Bogen von ostwärts *Lahmreuth* bis zum *Lamitztal* etwa 1 km nördlich von *Schwingen* (Abb. 1). Der wenig aufgeschlossene südwestliche Teil des Massivs besitzt die allgemeine Streichrichtung der Grünschieferzone im Südosten der Gneismasse; in der Gegend von *Wurlitz* biegt das Massiv etwa parallel der Außengrenze der Gneismasse gegen das Paläozoikum nach Norden ein. Während im Norden weitere Serpentinivorkommen ähnlicher Art fehlen, von dem etwa 5 km entfernten Rest am *Wartturmberg* bei *Hof* abgesehen, der innerhalb einer Amphibolitscholle liegt, folgen im Südwesten des Tales, das die *Lamitz* in die Grünschieferzone eingeschnitten hat, zahlreiche kleinere Serpentinlinsen, die sich durch *Schwarzenbach* a. d. Saale, über den *Heidberg* und den *Burgstall* bei *Förbau* bis zum „*Blauen Fels*“ südwestlich desselben Ortes fortsetzen.

(Benennungen nach der topographischen Karte von Bayern 1:25000, Ausgabe etwa 1939.)

Quer durch den mittleren Teil des Wurlitzer Serpentinmassivs hat die Schwesnitz ein Ostsüdost bis Westnordwest verlaufendes Erosionstal gegraben, dessen Aufschlüsse durch den Ende des vorigen Jahrhunderts erfolgten Bahnbau der Strecke Hof—Rehau und ab 1889 durch den Steinbruchbetrieb an der Wojaleite laufend verbessert wurden.



Abb. 2. Profilskizze der Wojaleite. Aus P. MICHAEL [2].

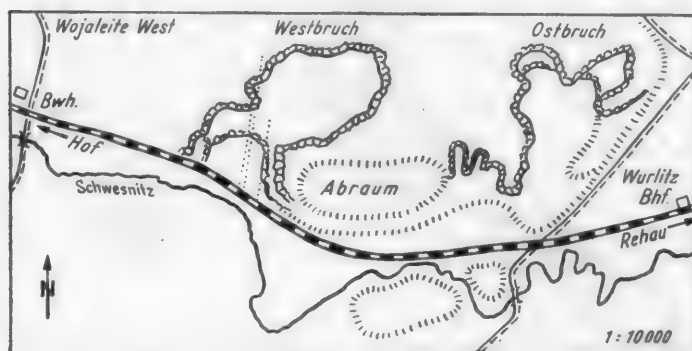


Abb. 3. Kartenskizze des Steinbruchs an der Wojaleite.

Grundsätzlich gibt das von P. MICHAEL [2] gezeichnete Profil der Wojaleite einen Einblick in die Lage der verschiedenen Ausbildungsformen des Serpentinits und das Vorkommen des Saussuritgabbros (Abb. 2).

Der im Jahre 1889 begonnene Abbau des Serpentinits als Bahnschotter wurde zunächst im dickbankigen Serpentin des mittleren Teils vorgetrieben (Abb. 3), von 1906 an auch der Serpentin des Ostteils gewonnen. Im Jahre 1926 wurde der Abbau im Ostbruch und in der Mitte eingestellt und der Westbruch aufgemacht, der bis zum Jahre 1940 weit nach Norden und Nordosten in das Massiv vorgetrieben wurde; mit dem daraus stammenden Abraum wurde der älteste mittlere Teil des Abbaus zugeschüttet.

## B. Der Gesteinsbestand.

### 1. Serpentin.

*Maschenserpentin.* Der im mittleren und östlichen Teil des Bruches anstehende massive Serpentin ist ein feinkörniges bis dichtes grünlichschwarzes

Gestein, in dem bereits mit bloßem Auge größere primäre Erzkörner festgestellt werden können. In Übereinstimmung mit dem Befund von M. ZIEGLER [5] und F. DEUBEL [6] ist in den meisten Serpentinproben noch Maschenserpentin zu beobachten. Die Maschen werden von gemeinem Faserserpentin gebildet (Rahmenfaser nach F. ANGEL [10]), mit  $\alpha$  in der Faserrichtung, die mehr oder weniger senkrecht auf der Maschengrenze steht. Die Einteilung in ein inneres Feld und außenliegendes Band, wie es für viele Maschenserpentine typisch ist (H. TERTSCH [11]), fehlt in Wurlitz; die Rahmenfaser reicht von der verschieden stark vererzten Rahmengrenze bis in das Zentrum der Masche (Abb. 4). Olivin und rhombischer Pyroxen als Primärminerale fehlen in allen Schlfen von über den ganzen Bruchbereich entnommenen Serpentinproben. Aus der Maschenstruktur muß jedoch auf einen olivinreichen Ultramafit als Ausgangsgestein geschlossen werden.

Nach den Beobachtungen des Verfassers sind die Maschen häufig in bis zu zentimetergroßen Bereichen mehr oder weniger nach einer einheitlichen Richtung angeordnet, wenn auch der Serpentin makroskopisch richtungslos erscheint. Die Rahmenfaserverbände stehen annähernd senkrecht auf dieser Richtung, nach der die Erzsnüre meist längere, mehr oder weniger zusammenhängende Züge bilden. Da die Serpentinisierung des Olivins von den Korngrenzen aus geht (Grenzen des Kristalls oder seiner Bruchstücke), muß auf eine mehr oder weniger einheitliche Richtung dieser Korngrenzen vor der Serpentinisierung geschlossen werden. Sieht man von einer primären Parallelorientierung der Olivine in Zusammenhang mit der Intrusion des dunitischen Materials während seiner endgültigen Verfestigung ab, wie F. C. PHILLIPS [12] für olivinreiche Gesteine von Rum und Seye annimmt, ist die genannte Erscheinung in den Serpentin von Wurlitz als eine durch frühzeitige Beanspruchung hervorgerufene mehr oder weniger parallele Kataklyse des Dunits zu erklären, nach welcher die Serpentinisierung zu der subparallelen Regelung der Maschen führte.

Die Primärerzkörner sind wie in allen ultrabasischen Gesteinen meist unregelmäßig lappig umgrenzt; die tiefrotbraune Farbe des Kernes vieler Körner läßt auf Chromit schließen, der von Magnetit umwachsen ist (vgl. G. HORNINGER [13]). In den Ausbuchtungen hat sich bei zahlreichen Körnern Chlorit ausgeschieden.

Annähernd einheitlich auslöschende faserige Serpentinaggregate sind — analog der Bastitbildung aus rhombischen Pyroxenen — auf eine vollständige Serpentinisierung von Diallag zurückzuführen. In den als Übergänge zu Gabbro zu deutenden Serpentinaggregaten und im Grenzbereich des Serpentin gegen gabbroide Gesteine treten alle Serpentinisierungsstufen des Diallags auf: Die

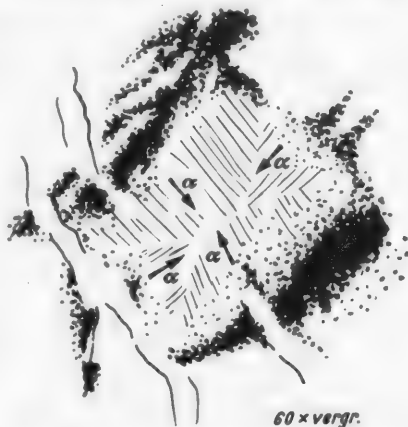


Abb. 4. Typische, von sekundärem Magnetit gezeichnete Serpentinmasche.

Serpentinisierung beginnt vom Rande oder von Sprüngen im Diallag aus, meist der Absonderungsfläche 100; die Diallage werden trüb, verlieren die hohe Doppelbrechung und wandeln sich über ein faseriges Gemenge von Serpentin und restlichen Diallagstengeln in ein Bastitaggregat um. Das dabei freiwerdende Eisen aus dem Diallag scheidet sich vielfach als feinkörniger Magnetit entlang der Faserrichtung aus.

Im Grenzbereich des Serpentinits zu gabbroiden Gesteinen tritt in seltenen Fällen eine poikilitische Verwachsung von Maschenserpentin in einheitlichen Bastitaggregaten auf, die auf einen einheitlichen größeren Diallagkristall zurückzuführen sind. H. H. HESS [14] beschreibt aus Schuyler (Virginia)

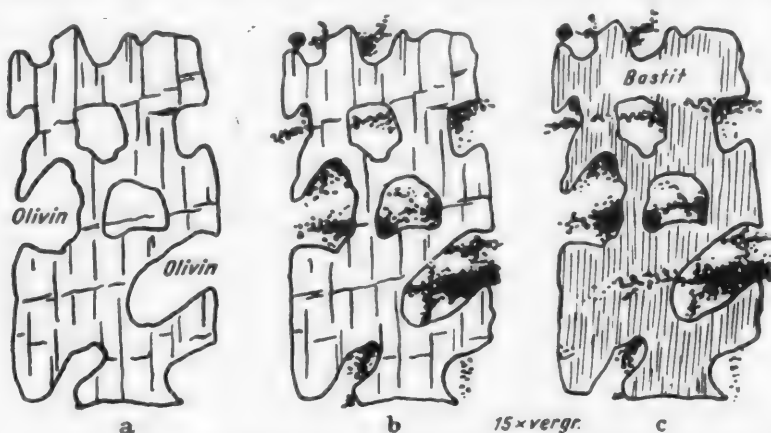


Abb. 5 a—c. Erklärung der poikilitischen Textur in Serpentinitten. a Poikilitische Einwachsung von Olivin in Diallag [14]; b Maschenserpentin in Diallag aus einem Serpentin-diallagit von Wurlitz; c Maschenserpentin in einem Bastitaggregat aus einem Bastitserpentin von Wurlitz.

ähnliche poikilitische Texturen, die einer Verdrängungsfolge zuzuschreiben sind. Diese führt von einem Pyroxen mit Olivineinschlüssen über eine dem Pyroxen homoaxe Hornblende zu einem Chlorit-Hornblende-Aggregat und schließlich zu einem Chlorit-Talkgestein (soapstone), unter Erhaltung der Primärtextur. Bei der Erklärung der poikilitischen Texturen in Wurlitzer Serpentinitten ist eine gleiche Primärtextur — Olivineinschlüsse in Diallag — anzunehmen, die einer anderen Verdrängungsfolge unterworfen wurde (Abb. 5). Zunächst wurden die Olivineinschlüsse in Maschenserpentin umgewandelt, mit reichlicher Erz-ausscheidung entlang der Korngrenzen und Risse, die oft in einheitlicher Lage Olivin und Diallag durchsetzen, wie aus Erhaltung dieses Stadiums zu beobachten ist. Schließlich wurde der Diallag in ein Bastitfaseraggregat umgewandelt.

Aus der bereits erwähnten Tatsache, daß die Risse, von denen aus die Serpentinisierung ihren Ausgang genommen hat, aus dem vorher vorhandenen Olivin in den umgebenden Diallag durchsetzen, geht hervor, daß der Diallag bereits vor der Kataklyse vorhanden war, die poikilitische Textur spricht dafür, daß der Diallag den erstgebildeten Olivin, möglicherweise unter partieller Resorption eingeschlossen hat. Es ergeben sich daraus bestimmte Rückschlüsse auf die genetischen Beziehungen zwischen dem Ausgangsgestein des Serpentin

und dem Diallag einschließlich der diallagreichen Übergangsgesteine zu Gabbro, auf die auf S. 646 näher eingegangen werden wird.

**Antigoritisierung.** Der Maschenserpentin wird in nahezu allen Serpentinproben von jüngerem Antigorit verdrängt. Teilweise wird bei der Antigoritisierung die durch den Parallelmachenserpentin angedeutete Primärriechtung des Gesteins bevorzugt, so daß Maschenserpentin und Antigoritbereiche miteinander wechsellagern können. Aus den Antigoritfächeraggregaten dringen öfters größere Antigoritbündel in die Maschen ein, wie schon W. N. BENSON [8] feststellen konnte. Daneben bilden sich Antigoritfächer in manchen Maschenkernen oder bevorzugt in den vererzten Maschengrenzen, ohne in die Rahmenfaseraggregate weiter einzudringen. Die fortschreitende Antigoritisierung löst die Erzmaschen mehr und mehr auf, so daß die in den Erzschnüren abgezeichnete Primärstruktur verschwindet und einem mehr oder weniger reinen Antigoritfächeraggregat Platz macht, mit unregelmäßig verteiltem Erzgrus und den unverändert übernommenen primären Erzkörnern. Der reine Antigoritserpentin ist ein feinkörniges bis dichtes Gestein, dem die innige Verfilzung der Antigoritaggregate eine außerordentlich große Zähigkeit verleiht.

Neben den Antigoritfächern, die aus unter spitzem Winkel sich schneidenden Individuen nach verschiedenen Lagen zusammengesetzt sind, wie F. ANGEL [10] beschrieben hat, sind in zahlreichen Antigoritbereichen die einzelnen Antigorit-„lamellen“ in gleicher Orientierung und parallel zu Paketen zusammengelagert (Abb. 6). Diese einzelnen Aggregate sind pseudodiablastisch miteinander verwachsen. Die aus dem eben beschriebenen Antigorit bestehenden Bereiche sind klar und nahezu völlig erzfrei; makroskopisch treten sie durch ihre hellgrüne Färbung deutlich aus dem übrigen dunklen erzreichen Serpentin hervor.

Es wird im nachfolgenden gezeigt werden, daß zumindest zwei zeitlich zu trennende Phasen einer Antigoritbildung zu unterscheiden sind. Die Entstehung von Antigorit aus Maschenserpentin ist bekanntlich eine durch tektonische Beanspruchung („Streß“) verursachte Umlagerung des Serpentinitters, ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung. Die zwei Phasen der Antigoritbildung entsprechen also zwei tektonischen Phasen des Gesteinsbereichs. Die jüngere Antigoritisierung führt meist zu einem außerordentlich feinfilzigen Fächeraggregat, das die älteren Serpentinphasen (Maschenserpentin, Antigorit I und Chrysotil) durchadert. Andererseits können auch bei der jüngeren Antigoritisierung größere Antigoritfächer, wie z. B. bei der Verdrängung von Tremolit (bis 0,3 mm) entstehen (Abb. 28 auf S. 655).

**Kluft-Chrysotilbildung im Serpentin.** In manchen massigen Serpentin des Westbruches tritt in bis zu millimeterstarken Adern Chrysotilasbest auf. Die Bildung der Chrysotiladern erfolgte zwischen der älteren (I) und jüngeren Antigoritisierung (II), wie aus der Abb. 7 hervorgeht. Der in der Abbildung quer verlaufende Antigoritgang, der den Maschenserpentin durchsetzt und

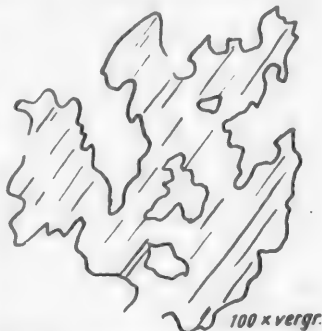


Abb. 6. Parallele, optisch gleichsinnige Verwachsung von Antigoritlamellen zu lappig umgrenzten Paketen.

den Erzschiefer nach dem Rande zu verdrängt, wird unter spitzem Winkel von einer Chrysotilkluft durchschnitten. Senkrecht auf Kluft I hat eine Ver-

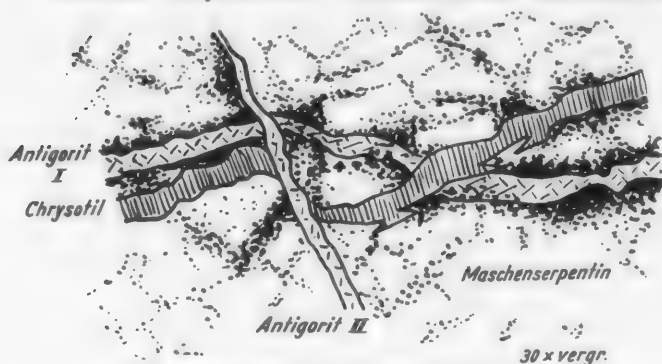


Abb. 7. Altersfolge von Antigorit und Chrysotilader.

werfung stattgefunden, der feine Antigoritfilz dieser Ader bildet sich aus der randlichen Schicht von Schalen-serpentin. Diese Verwerfung hat den Chrysotil parallel der Faser-richtung zerschert, mit einer Sprunghöhe von etwa  $\frac{1}{3}$  mm. Der Antigoritgang I ist nur gleichsinnig verbogen,

ohne kataklastische Erscheinungen, der angrenzende Bereich des Maschenserpentins zeigt dagegen deutlich eine Durchbewegung an.

Nimmt man mit O. MÜGGE [15] und G. FISCHER [16] als Ursache der Chrysotilbildung eine tektonische Dehnungsbeanspruchung des Gesteins an, durch die dem in der Kluft ausgeschiedenen Serpentin ein der Faser entsprechendes Dehnungsgefüge aufgezwungen wird, kann die Chrysotil- und mit jüngerem Antigorit II gefüllte Kluft insofern in Zusammenhang gebracht werden, als eine Beanspruchung zunächst zum Aufreißen der Chrysotilkluft führte und dann eine in Richtung der Gesteinsstreckung liegende flache Okl.-Scherfläche die Verwerfung hervorrief. Beide Klüfte dürften auf einen Beanspruchungsplan zurückgehen, da auch in Zusammenhang mit der Schalenbildung Chrysotilklüfte zu beobachten sind.



Abb. 8. Chrysotilklüfte in einem Bastit-aggregat keilen im umgebenden jüngeren Antigorit aus.

Auch in Bastitfaseraggregaten kann eine Zerrklüftbildung eintreten, bei welcher Chrysotil zur Ausscheidung kommt. Die Chrysotiladern (Abb. 8) beschränken sich auf den Bastitbereich und keilen im umgebenden Antigoritfilz aus. Da es ausgeschlossen ist, daß sich die Dehnungsbeanspruchung selbst

auf den Bastitbereich beschränkt, kann eine Erklärung dieser Erscheinungen nur so gegeben werden, daß die Bastitaggregate auf eine Beanspruchung unter Aufreißen der Klüfte reagieren, während im umgebenden Antigoritbereich die Beanspruchung eine differentielle Bewegung der einzelnen Antigoritfächer hervorrufen kann, die, wenn überhaupt erfolgt, durch eine nachfolgende

Rekristallisation der Beobachtung entzogen wird. Ähnlich muß auch die Verbiegung der Antigoritader in Abb. 7 erklärt werden. Die Erscheinung des Auskeilens von Chrysotilklüften im Maschenserpentin beim Eintreten in den umgebenden Antigoritbereich sind analog zu deuten.

*Schalenbildung des Serpentinits.* Eine jüngere starke Durchbewegung des Serpentin-Gabbro-Massivs unter epizonalen Bedingungen hat vorwiegend in den höheren Teilen des betrachteten Gesteinsbereichs zu einer mehr oder weniger groben Verflaserung des Serpentinits geführt, die das Gestein in muschelförmige bis parallelepipedische Stücke (Flatschen, Schalen) auflöst. Der Beginn dieser Schalenbildung zeigt sich im Schliff durch ein subparallel angeordnetes Fiederkluftsystem mit Chrysotil an; die Fortdauer der Beanspruchung führt dann zu einer Durchscherung des ganzen Gesteinsbereichs, wobei sich entlang der harnischartigen, wellig gebogenen Scherflächen die „Schale“ genannte Form des Serpentin bildet. Bei Grobflaserigkeit zeigen die Faserkerne vielfach noch unveränderten Serpentin (mehr oder weniger antigoritisierten Maschenserpentin), bei weiterem Fortschreiten kann die Durchbewegung zu einer feinen Flasertextur des Gesteins führen, wobei die ursprünglichen Serpentinreste in die Bewegungsflächen eingeschlichtet werden. Die äußere unregelmäßige Form der Flatschen steht mit der unregelmäßigen Lage der Scherflächen innerhalb der einzelnen Stücke in Übereinstimmung, die auf Schnitten in der Bewegungsrichtung Winkel von 0–90° aufweisen. Schnitte senkrecht darauf zeigen Winkel von 0 bis etwa 60°, da der Serpentin auf die in der tektonischen *b*-Achse erfolgende Streckung ebenfalls mit einer Zerschierung reagiert.

Entlang den harnischartigen Scherflächen kommt unter dem Einfluß der Beanspruchung ein bis zu mehreren Millimetern starker, dünnplattig sich absondernder Serpentin zur Ausbildung. Dieser „Schalen“serpentin ist nahezu erzfrei und gelblich bis grünlich durchscheinend. Im Schliff besteht der Schalen-serpentin aus einem äußerst feinfasrigen, öfters welligem Aggregat; die Faserachsen liegen subparallel zur Scherfläche. Die in Schliffen // zur Schalenenebene vielfach zu beobachtende Querstreifung wird durch eine stufenförmige, oft rhythmische Knickung der Fasern hervorgerufen (Abb. 9 nach [18] schematisiert).

Eine dem Schalen-serpentin ähnliche Ausbildungsform findet sich manchmal in unregelmäßigen Klüften im derben Serpentin als opalartige, grün bis blaugrün gefärbte Massen eingesprengt, die bereits makroskopisch in Erscheinung tretende feine Schichtung wird durch eine feine Bänderung feinfasriger

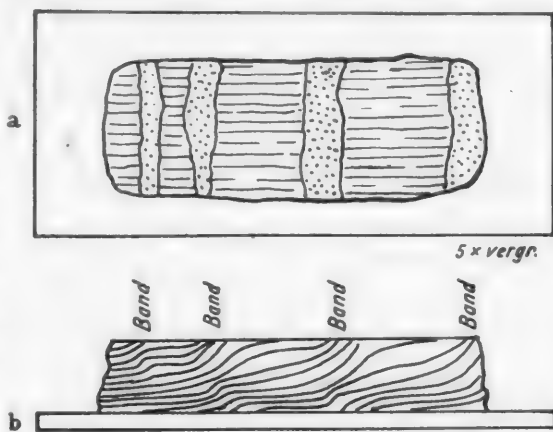


Abb. 9 a u. b. Bänderung des Schalen-serpentin durch stufenweise Knickung der Faseraggregate. a // der Schalenenebene, b senkrecht dazu. (Nach [18].)

Serpentinaggregate hervorgerufen, analog der Bänderung des Schalenserpentins. Randliche Übergänge in Schalenserpentin und gleiche Eigenschaften (Fasrigkeit, Licht- und Doppelbrechung) sprechen dafür, diese Serpentinart dem Schalenserpentin gleichzusetzen, auch hinsichtlich der zeitlichen Entstehung, da wie im Schalenserpentin jüngere Antigoritadern randlich in den Faseraggregatbereich ziehen.

Die sich aus den optischen Kennzeichen, wie Licht- und Doppelbrechung und Lage von  $n_\alpha$  in der Faserrichtung, ergebende Identität der beiden genannten Serpentinarten und die Ähnlichkeit mit Chrysotil wird durch DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen bewiesen, die in allen wesentlichen Punkten übereinstimmen. Der röntgenographische Strukturvergleich nach Faserdiagrammen ergibt ferner im Schalenserpentin bereits eine sehr unvollkommene Regelung der kleinsten Kristallitbereiche; die zu Ringen verbreiterten Reflexe haben dieselben Lagen wie die Reflexe eines Faserdiagramms von Chrysotil, was ebenfalls für strukturelle Übereinstimmung spricht. Die unvollkommene Regelung erklärt den mangelnden Fasercharakter, der nur unter dem Mikroskop in Erscheinung tritt.

In Erweiterung der Ansichten eines kolloidalen Dehnungsgefüges der Chrysotilfaser von O. MÜGGE [15] und G. FISCHER [16] liegt nach elektronenoptischen Untersuchungen von H. O'DANIEL und H. KEDESZY [17] eine dem Bau einer organischen Faser vergleichbare Struktur vor. Zwischen den Kohärenzbereichen der Chrysotilstruktur liegen Stellen geringerer struktureller Ordnung, die für die Dehnbarkeit und Quellbarkeit verantwortlich zu machen sind. Die Tendenz zur Faserbildung sehen die beiden Autoren durch „Fransen“ in Richtung  $c$  gegeben, die in ihrer Art mit den „Fransen“ der Zellulosefaser verglichen werden können.

*Breccienserpentin (Westbruch).* Im vorderen Teil des Westbruchs treten zwei auffallende, große Störungsflächen auf, die unter etwa  $70^\circ$  nach Westen einfallen (Abb. 25 auf S. 652). Die ostwärts gelegene bildet in einer über 100 qm großem Harnischfläche die Ostwand der unteren Bruchetage, entlang der die betroffenen Gesteine, meist Serpentinite, zu einer handflächenbreiten Breccienlage zerrieben sind. Die bis zu zentimetergroßen Bruchstücke sind eckig bis rundlich, am Rand in Schalenserpentin übergehend, der sie zu einem relativ lockeren Trümmergestein verbindet. Grundsätzlich unterscheidet sich die Breccienbildung nicht von der Schalenbildung, nur daß bei jener die seitliche Druckentlastung entlang der Verwerfung mehr zu einem gelockerten Bruchstückverband führte. Das Auftreten des Schalenserpentins auf den Bruchstückgrenzen und als Bindemittel spricht auch in diesem Fall für eine Bildung unter niedrigen pt-Bedingungen.

*Zusammenfassung der Bildungsbedingungen einzelner Serpentinformen.* Die Vielseitigkeit der makroskopischen und mikroskopischen Erscheinungsform des Serpentins begründet sich erstens darauf, daß das Mineral „Serpentin“ in zwei dimorphen Formen derselben chemischen Verbindung auftreten kann (vgl. die Arbeit von G. C. SELFRIDGE [18]):

Antigorit  $\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8)$  Blattstruktur,

Chrysotil  $\text{Mg}_6(\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})_6)\text{H}_2\text{O}$  Bandstruktur.

Dabei kann der fasrig struierte Serpentin wieder verschiedene Arten bilden, je nachdem die Faser mehr oder weniger strukturell geordnet ist, wie im erstgebildeten Rahmenfaserserpentin der Maschen, im Chrysotilasbest, im Schalenserpentin und ähnlichen Arten. „Gewisse metakolloidale Züge mancher Serpentine“ (H. H. HESS [19]), die durch eine mangelhafte Ordnung in einer nur pseudokristallinen Faserstruktur zu erklären sind, begünstigen selbst bei mäßiger Temperatur die Bildung und eine Umlagerung bei geringfügigem Wechsel der äußeren Bedingungen, wie beispielsweise der tektonischen Beanspruchung. Nach diesen verschiedenen Möglichkeiten des Gitterbaues erweist sich daher der Serpentin gegenüber einer tektonischen Beanspruchung und Umformung als außerordentlich *empfindlich*:

Der Antigorit bildet sich unter Streßbedingungen, bei gleichzeitig wirksamem allseitigen Druck, so daß es nicht zu einer Zerschierung des Gesteinsbereiches kommt.

Der Chrysotil bildet sich bei einer Dehnungsbeanspruchung des Gesteins, meist durch Umlagerung aus bereits vorliegendem Faserserpentin (Maschenserpentin, auch Schalenserpentin). Der Verfasser konnte zeigen, daß sich in Antigoritbereichen Chrysotil nicht bildet; die gegebene Erklärung durch verschiedenes Verhalten gegenüber tektonischer Beanspruchung wird durch die Tatsache erweitert, daß die Umwandlung Antigorit-Chrysotil mit einer erheblichen Gitteränderung verbunden ist, da sich aus den  $\text{Si}_4\text{O}_{10}$ -Netzen durch Trennung die  $\text{Si}_4\text{O}_{11}$ -Ketten der Faser bilden müßten.

Gegenüber einer stärkeren (in Wurlitz epizonalen) Durchbewegung reagiert der „Serpentin“ als Gestein im allgemeinen nicht mit einer differentiellen Umformung unter Kataklase oder einer Einregelung beispielsweise der Antigoritlamellen in das tektonische  $s$ , sondern mit einer gittermäßigen Umlagerung entlang bestimmten Flächen, die mehr oder weniger zahlreich im Gestein geschart, die Bewegung aufnehmen. Hier kommt es zur Entstehung des Schalenserpentins. Nur in vereinzelten Fällen werden nicht gittermäßig umgelagerte Serpentinreste kataklastisch in die Scherflächen eingeformt, während meist die dazwischen liegenden Bereiche in der ursprünglichen undeformierten Ausbildung erhalten bleiben (Flatschenkerne des Schalenserpentins).

*Schieferserpentin der westlichen Wojaleite.* Die aus einer frühzeitigen Kataklase der peridotitischen Primärgesteine abgeleitete Regelung der manchmal über größere Schlibfbereiche einheitlich orientierten  $\alpha$ -Maschenserpentinverbände tritt im Westteil der Wojaleite über größere Gesteinsbereiche in einer deutlichen mehr oder weniger lentikularen Schieferung der Serpentine in Erscheinung, mit Übergängen zu richtungslos massiger Textur. Makroskopisch wechseln im Handstück in einer Breite von Millimeter bis Zentimeter helle und dunkle Lagen. Letztere werden von einem durch reichliche Erzausscheidung pigmentierten Maschenserpentin gebildet, in dem sowohl die Erzsnüre lange durchstreichend wie die Faserverbände mit senkrechter Lage der Faserrichtung nach der Schieferung geregelt sind. Die helleren Lagen nimmt zum großen Teil der auf S. 633 genannte Antigorit ein, dazwischen liegen mehr oder weniger in die Schieferung eingeregelter Bastit umgewandelte Pyroxene. Mit diesen Pseudomorphosen, in denen ursprüngliche Form und Spaltbarkeit vollkommen erhalten ist, dürfte nach Ansicht des Verfassers der von P. MICHAEL in diesem Bereich

festgestellte Orthopyroxen gemeint sein, der in dem vorliegenden Untersuchungsmaterial nicht gefunden werden konnte. Linsenförmige Anhäufungen gelblichbrauner isotroper Körner mit hoher Lichtbrechung, die besonders die lentikuläre Textur kennzeichnen, werden auf Zersetzungsprodukte von Diopsid zurückgeführt, aus denen durch die mit der Serpentinisierung zusammenhängende Umwandlung das Ca nahezu quantitativ entfernt wurde; die spektrographische Bestimmung ausgesuchten Materials ergab CaO-Gehalte von 0,5%.

Auch die Schieferserpentine wurden von der jüngeren tektonischen Durchbewegung weitgehend in Schalenserpentine übergeführt; die gegenseitige Durcheinanderbewegung und Verdrehung hat das vorher sicher einheitliche  $\sigma$  verwischt. Für diese ältere Schieferung scheint ein Süd-Nord-Streichen, bei steilem Einfallen nach Westen, bestanden zu haben.

## 2. Gabbroide Gesteine.

Die Verteilung der teilweise bis zu mehreren Metern mächtigen gabbroiden Gesteine steht nach dem heutigen Aufschluß in angenäherter Übereinstimmung mit dem von P. MICHAEL [2] gezeigten Profil, das in Abb. 2 auf S. 630 wiedergegeben ist. Aus dem tektonisch gestörten Gesteinsverband läßt sich jedoch eine gangförmige Lagerung nicht rekonstruieren, wie es H. LAUBMANN [7] versucht. Auf die Frage des gegenseitigen Verhältnisses Serpentin zu Gabbro und der damit zusammenhängenden Lagerungsform wird später auf S. 646 eingegangen werden.

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, unterscheidet P. MICHAEL zwei Arten der Saussuritisierung, durch welche der ursprünglich im Gabbro vorhandene, sicher sehr basische Plagioklas im einen Fall in Aggregate eisenarmer Zoisitminerale, im anderen Fall in eine körnige Masse von Grossular umgewandelt wurde. Neben die Mineralien der Zoisitgruppe und Granat stellt der Verfasser auch Vesuvian als wichtiges gesteinsbildendes Mineral im Gabbro.

Zumindest der „Zoisitsaussurit“ tritt von den beiden anderen Mineralien getrennt auf, was schon P. MICHAEL auffiel, und was nach Ansicht des Verfassers mit zeitlich verschiedener Genese erklärt werden muß. Die aus dem Plagioklas entstandenen Produkte, die in Wurlitz unter dem allgemeinen Namen Saussurit zusammengefaßt werden, nehmen jedoch insofern eine Sonderstellung ein, als die Umwandlung völlig durchgegriffen hat, unter Zerstörung der primären Plagioklase, ohne daß es dabei, von örtlicher Ausnahme abgesehen, zur Bildung von Albit und Mineralien der Glimmergruppe gekommen ist, die sonst für Saussurit typisch sind. Die Mineralien der Zoisitgruppe entsprechen den ersten Saussuritierungsprodukten. Die Umwandlung ist jedoch bereits hier über den normalen Vorgang hinaus weitergegangen, da teilweise (nicht einmal sehr feinkörnige) Zoisitgesteine entstanden sind, bei deren Bildung mit größeren Stoffwanderungen gerechnet werden muß. Granat und Vesuvian, die in den anderen „Saussurit“-typen den Plagioklas ersetzen, sind sonst typische Bildungen an Kontakten kalkreicher Sedimente. Diese Parallele spiegelt sich auch in der Kluftmineralparagenese wieder und ist hinsichtlich ihrer Genese von Bedeutung, da sie auf analoge Bildungsbedingungen in beiden Fällen schließen läßt. Die Bildung von Granat und Vesuvian ist jünger als die Zoisitbildung und einem von der Saussuritisierung abzutrennenden metamorphen Umwandlungsprozeß

zuzuschreiben, dessen Bedingungen mit höherer Temperatur und höherem statischen Druck zu kennzeichnen sind. Über die Ursachen lassen sich nach vorliegender Untersuchung keine bestimmten Aussagen machen. Eine Temperaturerhöhung nach Art einer Kontaktmetamorphose kann in Zusammenhang mit dem Eindringen des Gangmaterials im Westbruch (S. 652) auf eine jüngere magmatische Tätigkeit in der Tiefe zurückzuführen sein. Die „*Saussurit-gabbros*“ von Wurlitz stellen sonst wenig bekannte Faziesentwicklungen eines ursprünglichen Gabbros dar.

#### *Gesteinsbildende Mineralien des Gabbro.*

a) *Diallag*. In allen Gabbrotypen wird der wesentliche dunkle primäre Mineralbestandteil von Diallag gebildet. Die Korngröße schwankt von Bruchteilen eines Millimeters bis zu mehreren Zentimetern; der größte vom Verfasser gemessene Kristall hatte  $0,5 \times 1,5 \times 3$  cm, P. MICHAEL gibt als maximale Größe bis 5 cm an. Makroskopisch ist der Diallag in frischem Zustand hellgrünlich bis graugrün und olivgrün, in dünnen Platten durchsichtig, mit gut ausgebildeter Absonderung nach 100. Ferner ist häufig die Spaltbarkeit nach 110 und 010 zu beobachten, so daß Diallage in Schnitten senkrecht *c* gitterartig von Spaltrissen durchkreuzt sind. Kataklaste und Verbiegung werden vom Verfasser derselben Durchbewegung zugeschrieben, die die Parallelkataklaste der Olivin-gesteine verursachte. Die für Gabbro-Diallage typischen Erzeinlagerungen fehlen im frischen Diallag, der Titangehalt schwankt zwischen 0,1 und 0,3%  $\text{TiO}_2$ . Im Schliff ist der Diallag farblos, mit normalen optischen Eigenschaften; die Auslöschungsschiefe beträgt ohne Unterschied der einzelnen Gabbrotypen  $38-39^\circ$ .

Die Verteilung des Diallags ist vielfach ungleichmäßig; während im gewöhnlichen „Wurlitzit“ mit rund 50% gerechnet werden kann, tritt, bereits im Schliff sichtbar, öfters eine schlierige Anreicherung der Diallage im Gestein ein. Durch Zurücktreten des Diallags resultiert, wie im mittleren Westbruch, ein mehr oder weniger reines Zoisitgestein, in dem nur spärlich hypidiomorphe, schon weitgehend chloritisierte Diallage verteilt sind (s. auch S. 645). Auf der anderen Seite kann durch Zurücktreten der Saussuritmineralien ein reiner Diallagit entstehen, der einen Übergang zu den Serpentiniten vermittelt, indem sich durch Zunahme von Serpentin als Zwischenmasse Serpentin-diallagite und Diallagserpentinite bilden, die etwa einem wehrlitischen Ausgangsgestein vor der Serpentinisierung entsprechen haben.

Frischer Diallag ist selten, meist erleidet er Umwandlungen: Bastitisierung (in Serpentin-diallagiten und ähnlichen Gesteinen), Chloritisierung und Tremolitisierung, auf die später näher einzugehen ist.

b) *Zoisitsaussurit*. Makroskopisch ist der Zoisitsaussurit feinkörnig bis dicht, weiß bis gelblich, durch Chloritisierung manchmal etwas grünlich gefärbt. In Übereinstimmung mit den Angaben von H. LAUBMANN [7] sind die einzelnen Mineralien:

*Zoisit*, mit gerader Auslöschung, Interferenzfarben grau bis hellgrau bis gelblichweiß. Querschnitte kurzprismatisch bis leistenförmig (Char., meist —), auch radialstrahlige und garbenförmige Aggregate.

*Klinozoisit*, Auslöschungsschiefe gering, infolge Fehlens einwandfreier Bezugslinien (Grenzen, Spaltrisse) schwer bestimmbar; häufig leistenförmig verzwilligt, Querschnitte meist kurzprismatisch. Interferenzfarben fleckig-streifig, blaugrau bis zu einem für Klinozoisit typischen anomalen intensiven Blau-Zitronengelb wechselnd.

Verwachsungen von Zoisit und Klinozoisit sind vor allem in den diallag-reicheren Gabbros häufig, während in den mehr leukokraten Typen in der Regel der rhombische Zoisit vorherrscht. Die Zoisitaggregate füllen die Zwischenräume zwischen den (älteren) Diallagen, teilweise greifen beide Mineralien lappig verzahnt ineinander ein, besonders in feinkörnigen Gesteinen. In vielen Zoisitsaussuritgabbros setzen sekundäre etwa millimeterbreite Risse durch, die mit einem gegenüber den Gesteinszoisiten *klaren* Aggregat prismatischer Klinozoisite gefüllt sind. Hier fallen die anomalen Interferenzfarben blau-zitronengelb besonders auf. Öfters kann auch ein Fortwachsen des Zoisitminerals aus dem Gestein in die Ader hinein festgestellt werden.

c) *Granat*. Makroskopisch ist der Granat, „saussurit“ von dem durch Zoisitmineralien gebildeten nicht zu unterscheiden. Im Schliff tritt der Granat, farblos bis hellrötlich gefärbt, in mehr oder weniger zusammenhängenden Körnern und Aggregaten auf. Die spätere Bildung erklärt das Übergreifen der Granatbildung aus den ehemaligen Plagioklasfeldern entlang Rissen und Spaltflächen in die Diallage hinein. Die daneben im Gestein eintretende Chloritisierung der Diallage scheint die Ansicht von P. MICHAEL zu unterstützen, daß bei dieser Chloritisierung als Reaktionsprodukt Granat entsteht, jedenfalls ist vielfach eine reihenförmige Anordnung der Granatkörner nach 100 der einer Chloritisierung anheimgefallenen Diallage zu beobachten (Abb. 10). Randliche Verdrängungserscheinungen durch Chlorit sprechen dafür, daß eine Chloritisierung die fertig gebildeten Granatgabbros angegriffen hat; man wird also annehmen müssen, daß die Chloritisierung zumindest in zwei Phasen verlaufen ist, was auch mit zahlreichen Beobachtungen in Chloritdiallagiten übereinstimmt.

Entlang Rissen im Gestein ist es zur Ausscheidung von Granatadern gekommen, die sich altersmäßig von den Granaten im Gestein nicht unterscheiden, in Zoisitgabbros dagegen jünger als die Zoisitbildung sind. In den Adern ist der Granat grobkristalliner und klarer mit meist deutlich rötlicher Färbung (Hessonit). Die Granatadern stehen genetisch mit der Kluftmineralbildung in direktem Zusammenhang, so daß also die Granatbildung im Gestein bis in die letzten Vorgänge angedauert hat, die im Wurlitzer Bruch zu beobachten sind. Die im Gestein anzutreffende Chloritisierung des Granats findet bei den Kluft-



Abb. 10. Anordnung von Granat nach c eines chloritisierten Diallages.

mineralien eine Parallele in einer oberflächlichen Korrosion mancher Granatkristalle.

d) *Vesuvian*. Nach den heutigen Aufschlüssen findet sich vorwiegend im mittleren Teil des Westbruchs ein äußerlich nur durch eine gelblichgrüne Grundfarbe hervorstechendes Gestein, das neben frischen und mehr oder weniger chloritisierten Diallagen aus Vesuvian besteht. Der Vesuvian bildet körnig-prismatische, manchmal rosettenartig aufgebaute Aggregate, im Schliff trüb, nur randlich an Klüften in klarere oft idiomorphe Individuen übergehend. Ebenso wie Granat ist Vesuvian eine späte Bildung und derselben metamorphen Phase zuzuschreiben. Vesuvian verdrängt alle im Gestein wesentlichen



Abb. 11. Verdrängung von Diallag durch Vesuvian.



Abb. 12. Kristalloblastese von Vesuvian im Bereich eines partiell chloritisierten Diallags.

Mineralien, Diallage vielfach nach der Absonderungsfläche 100, nach der die Diallage aufgeblättert erscheinen (Abb. 11). Partiiell chloritisierte Diallage werden ebenfalls nach den noch vorhandenen Diallagresten in Vesuvian übergeführt (Abb. 12), während der Chloritbereich unverändert bleibt.

Die Zweiphasigkeit der Chloritbildung tritt auch in den Vesuviangabbros in Erscheinung, indem einmal Chlorit neben Vesuvian gebildet werden kann, was auch die Mineralparagenese Chlorit-Vesuvian auf den Klüften beweist; randliche Zersetzungserscheinungen der Vesuvianbereiche sind dann der jüngeren Chloritisierung zuzuschreiben.

Durch Zurücktreten des Diallags entsteht ein mehr oder weniger reiner Vesuvianfels, der im Westbruch anstehend und in Blöcken aufgefunden werden kann. Es ist ein massiges grünlichgelbliches Gestein aus körnig-prismatischen Vesuvianaggregaten. Untergeordnet treten Chlorit (Pennin-Klinochlor), Kalkspat (beide Mineralien vorzugsweise auf kleinen Klufthohlräumen) und Reste von Zoisit auf.

Die Analyse Nr. 12 des Vesuvianits in Tabelle 2 (S. 642) bestätigt durch weitgehende Übereinstimmung mit Granatanalysen den petrographisch gewonnenen Befund, daß im Vesuviangabbro neben Vesuvian auch Granat vorliegt; eine Unterscheidung ist durch die außerordentlich dunklen anomalen Interferenzfarben des Vesuvians erschwert, wenn nicht unmöglich gemacht.

Granatgruppe und Vesuvian	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Alk.	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	H <sub>2</sub> O
8. Granat, weiß, LAUBMANN [7] . .	39,15	22,71	35,44	—	1,46	—	—
9. Granat, rötlich, LAUBMANN [7] .	40,13	16,01	33,70	—	9,82	—	—
10. Granat, MICHAEL [2]. . . . .	36,46	24,32	32,40	—	2,73	—	—
11. Grossular, theor. . . . .	40,01	22,63	37,36	—	—	—	—
12. Vesuvian, LAUBMANN [7] . . . .	34,93	22,50	33,76	1,29	1,58	3,15	2,85
13. Vesuvian, theor. . . . .	37,20	14,0	38,60	—	4,94 (FeO)	2,77	2,49

Wesentliche stoffliche Veränderungen lassen sich bei der Bildung von Granat und Vesuvian feststellen, deren Werte in Tabelle 2 angegeben und in Abb. 13 graphisch dargestellt sind.

#### 4. Weitere metamorphe Umwandlungsvorgänge im Gabbro.

a) *Prehnitisierung*. Bereits H. LAUBMANN [7] konnte feststellen, daß die Prehnitbildung nicht auf die bekannten drusenförmigen Kluftauskleidungen beschränkt ist, sondern auch aderförmig den Gabbro durchzieht, stellenweise

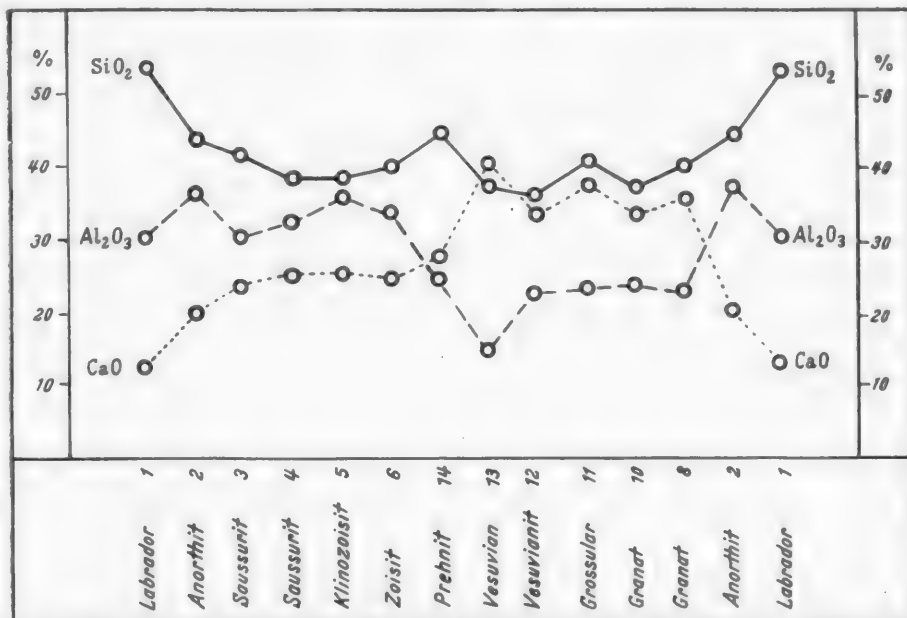


Abb. 13. Graphische Darstellung der Analysenwerte der „saussurit“-bildenden Mineralien von Wurlitz.

auch die „Saussurit“-bereiche mehr oder weniger vollständig ersetzen kann. Nach eigenen ergänzenden Beobachtungen vor allem an den diallagarmen bis -freien Zoisitgesteinen des mittleren Westbruches beginnt die Prehnitisierung in den Zwischenräumen der Zoisitprismen, auch dünne Gesteinsrisse füllen sich mit Prehnit. In fortgeschrittenem Stadium tritt eine mehr oder weniger durchgreifende Kristalloblastese von Prehnit ein, der die restlichen unverdrängten Mineralindividuen des Zoisits und Diallags umgibt (Abb. 14 und 15). Bei der Prehnitisierung wird der bereits aus dem Zoisit freiwerdende Eisengehalt im Prehnit in feinverteilter Form ausgeschieden und dadurch oft eine grauweiße Farbe verursacht:

	Weißer Zoisitsaussurit	Prehnit
FeO-Gehalt . . . . .	0,8%	0,1%

Neben der Prehnitisierung geht im Gestein meist eine Chloritbildung vor sich, manche Risse führen Prehnit und gleichzeitig gebildeten Chlorit, der auch auf Zwischenräumen der Prehnitkristalloblasten auftritt. Die zunächst gleichen

Bildungsbedingungen werden auch hier von einem reinen Chloritisierungsstadium abgelöst, in dem die erstgebildeten Prehnite allerdings nur sehr spärlich von jüngerem Chlorit verdrängt werden.

Nach einer von H. LAUBMANN [7] gegebenen Analyse von Prehnit

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O
43,23	24,25	26,74	1,12	4,61

wird bei der Prehnitisierung der Zoisitminerale (s. Abb. 14) eine beträchtliche Menge von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frei, die vielleicht zu der gleichzeitigen Chloritbildung verwendet wird.

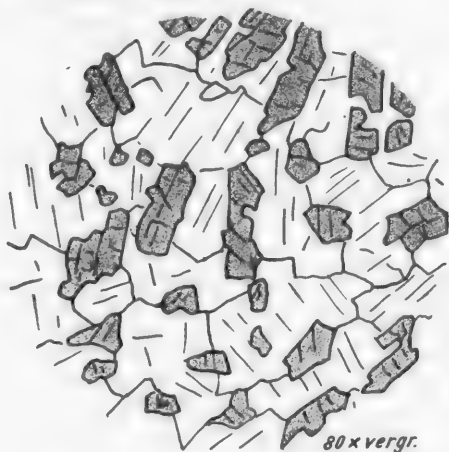


Abb. 14. Verdrängung von Zoisit (dunkel) durch Prehnit (hell).

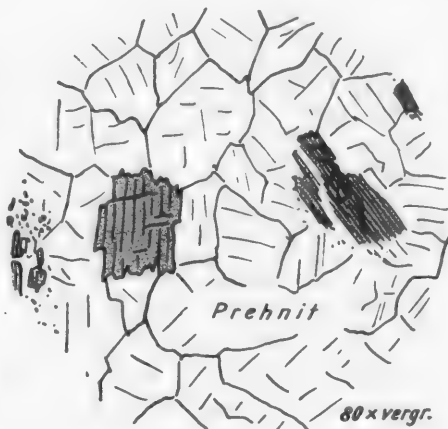


Abb. 15. Diagenese in Prehnitfels.

b) *Chloritisierung*. Die von P. MICHAEL [2] genannte, innerhalb der verschiedenen Gabbrotypen allgemein verbreitete „Zersetzung“, deren Produkte fälschlicherweise als Serpentin gedeutet werden, ist eine mehr oder weniger weitgehende Chloritisierung nahezu aller im Gabbro und seinen Umwandlungsgesteinen vorhandenen Gesteinsminerale. Der Chlorit bildet in großen als Chloritfels bis Chloritschiefer anzusprechenden Gesteinstteilen wie in den kleinen im Gabbro auftretenden Bereichen sich talkig anfühlende, feinschuppige Aggregate von hellgraugrüner Farbe, bis zu Zentimeterdicke grünlich durchscheinend. Der Chlorit ist ein dem Pennin nahestehender Klinochlor:

$n_{\text{mittel}}$  zwischen 1,559 und 1,597  $\text{Char}_2$  —  
Doppelbrechung gering, Interferenzfarben graugelblich.

Die Chloritisierung der *Diagenese* geht vom Rande und von Spaltrissen aus, vor allem der Absonderungsfläche 100. Unter Abnahme der Doppelbrechung trüben sich die Diagenese. Bei weiterer Umwandlung bildet sich ein nach *c* des Diagenese annähernd parallel auslöschendes Chloritaggregat, die fasrigen Diagenese verschwinden nach und nach, ebenfalls die zunächst auftretenden parallel angeordneten Trübungen. Das homoaxe Chloritaggregat kann schließlich unter Verschwinden der ursprünglichen Strukturelikte von einem wirr gelagerten Chloritfilz ersetzt werden.

Die Reihenfolge der Chloritisierung für die verschiedenen Mineralien erweist sich als örtlich verschieden. Während in manchen Zoisit-, „saussurit“-gabbros zuerst der Diallag chloritisiert wird, wird in anderen der Zoisitanteil des Gesteins meist quantitativ in Chlorit übergeführt, so daß ein Gestein aus der Umwandlung resultiert, in dem oft wenig veränderte Diallage in einem chloritischen Grundgewebe verteilt sind. Derartige *Chlorit-Diallagite* stellen auf Grund ihres häufigen Vorkommens vor allem in den randlichen Gabbrobereichen einen wesentlichen Bestandteil der Gesteine des Wurlitzer Massivs dar.

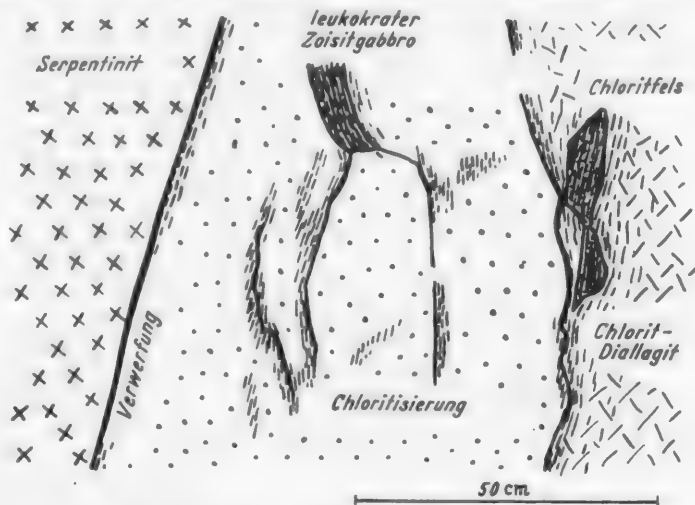


Abb. 16. Profilskizze aus dem randlich chloritisierten Zoisitfels des mittleren Westbruchs.

Auffallend ist die Umwandlung des weißen *Zoisitfels* im mittleren Westbruch, der randlich und von durchziehenden Spalten aus chloritisiert wird (Abb. 16). Zwischen den Zoisitprismen bildet sich fortschreitend der Chlorit, mit pseudophitischem Gefüge des Zwischenstadiums; bei weiterer Chloritisierung verlieren die Zoisite den Zusammenhalt, werden in Körner und Körnerhaufwerke aufgelöst und machen schließlich einem reinen Chloritfels Platz.

Daß Granat, Vesuvian und Prehnit ebenfalls randlich in Chlorit umgewandelt werden können, wurde bei der Beschreibung der einzelnen Mineralien erwähnt.

An manchen Stellen des Wurlitzer Bruches tritt neben dem hellen Chlorit auch ein dunkler schwarzgrüner Chloritfels auf, der im wesentlichen aus Prochlorit ( $n$  etwas über 1,60) zusammengesetzt ist. Die Dunkelfärbung wird durch eine reichliche Erzausscheidung hervorgerufen, die sich staubförmig zwischen den Chloritschuppen abgesetzt und oft in schmalen Rissen und Spalten im Gestein angereichert hat. Die Anreicherung des Eisens als Magnetit steht in genetischer Parallele zu den an Ultramafitkontakten mit kieselsäurereichen Nebengesteinen auftretenden Magnetit-Chlorit-Gesteinen. Bei diesen Kontaktzonenbildungen wandern unter dem Einfluß einer hydrothermal-metamorphen Stoffmobilisation die verschiedenen Elemente aus dem Ultramafit zum Nebengestein hin und umgekehrt, wobei es in meist scharf abgegrenzten parallel dem Kontakt verlaufenden Zonen zu einer Anreicherung einzelner Elemente kommt.

Die magnetitführende Chloritfelszone entspricht der dem Kontakt zunächst-gelegenen Zone des kieselsäurereichen Nebengesteins, in das randlich aus dem Ultramafit Mg und Fe eingewandert sind. Die Bildung ähnlicher Magnetit-Chloritgesteine ist auch sonst, ohne scharfe Zonengliederung, aus basischen bis ultrabasischen Gesteinskomplexen bekannt.

Die Zusammenfassung zu einer Übersicht ergibt folgende bei Chloritisierung der gabbroiden Gesteine entstehenden Typen:

Saussuritgabbro („Wurlitzit“)	(leukokrat (Zoisitfels))
(Diallag: Saussurit etwa 1:1)	Chlorit-Zoisitfels
Chloritdiallagit	Zoisit-Chloritfels
Diallag führender Chloritfels	Chloritschiefer
Chloritschiefer	

Die Mächtigkeit dieser meist randlich an Gabbromassen auftretenden Gesteine schwankt von Zentimeter- bis Dezimetergröße, vor allem kann die zweite

Stufe (Chloritdiallagit) größere Mächtigkeit erreichen.

Die randlichen Gabbrobereiche, vielfach auch die Grenze zum benachbarten Serpentin, sind fast durchwegs von Verwerfungen und Rutschflächen durchzogen, da der an der Gabbrogrenze gebildete Chlorit einer tektonischen Beanspruchung unter Verschiebung leichter nachgibt als der relativ starre Gabbro. Bewegungszonen sind aber wieder Zonen besonders

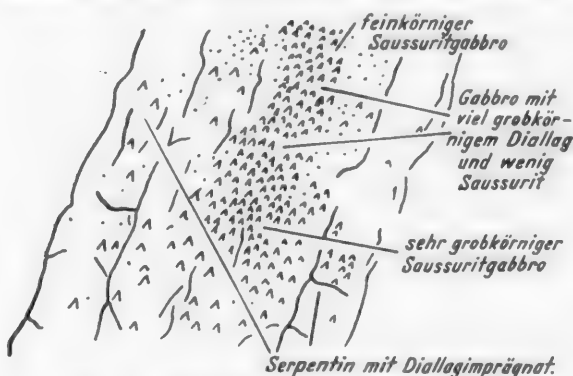


Abb. 17. Lagerungsverhältnisse von Serpentin und Gabbro. (Nach [2].)

starker Stoffmobilisation (Lösungsdurchdringung), so daß tektonische Durchbewegung und metamorphe Gesteinsumwandlung in gegenseitiger Abhängigkeit voneinander stehen, was in Wurlitz besonders auffällig in Erscheinung tritt. Zudem stellt die Grenze Serpentin—Gabbro chemisch eine Inhomogenitätsfläche dar, entlang der während der verschiedenen Phasen metamorpher Prozesse ein reger Stoffaustausch stattgefunden haben muß; dadurch läßt sich vor allem die an der Grenze besonders durchgreifende Chloritisierung gabbroider Gesteine erklären.

##### 5. Die Grenze Serpentin—Gabbro.

Infolge der tektonischen Durchbewegung und starken metamorphen Gesteinsumwandlung vor allem in der Grenzregion des Gabbro konnte vom Verfasser in Widerspruch zu den Angaben von H. LAUBMANN [7] in keinem Fall ein direkter scharfer Kontakt zwischen Serpentin und unverändertem Saussuritgabbro festgestellt werden.

Von der Serpentinseite her ist gegen den Gabbro zu in Übereinstimmung mit der von P. MICHAEL [2] angegebenen Skizze (Abb. 17) häufig eine Zunahme des Diallaggehaltes im Serpentin zu beobachten, der hier von diallagführendem

Serpentin über einen Serpentin-diallagit in einen nahezu reinen Diallagit übergehen kann. In diesen Übergangsstufen sind die Diallage meist weitgehend bastitisiert und der Serpentin der Zwischenmasse liegt als Maschenserpentin und Antigorit vor. Die Serpentin-diallagite sind dunkelschwarzgrüne, vielfach grobkörnige Gesteine, aus deren fast schwarzer (starke Vererzung) Grundmasse die etwas helleren Diallage hervortreten. Die Mächtigkeit dieser Übergangsgesteine schwankt ebenfalls in den auf S. 646 angegebenen Grenzen.

Ein Aufschluß an der Westseite der unteren Etage des Westbruchs zeigt an einem Beispiel die Lagerungsverhältnisse von Serpentin und zu Chlorit-diallagit umgewandeltem Gabbro und gibt einen Einblick in die möglichen primären Verbandsverhältnisse, da hier keine größeren Störungen beobachtet werden

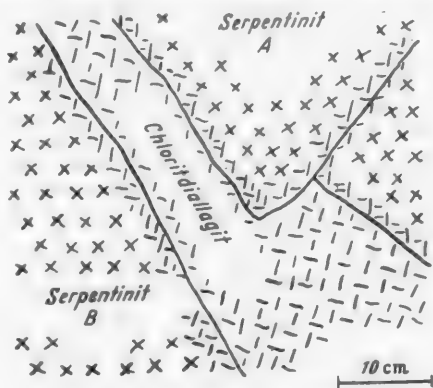


Abb. 18. Lagerungsverhältnisse von Serpentin und Chloritdiallagit aus dem Westbruch.



Abb. 19. Diopsidkristalloblasten in regelmäßiger Einlagerung im Maschenserpentin. Die Diopsidbildung erfolgte zwischen der Maschenserpentinisierung und der Antigoritisierung.

konnten (Abb. 18). Serpentin A ist ein teilweise antigoritisierte Maschenserpentin, dessen Maschen annähernd parallel zu der Gesteinsgrenze angeordnet sind, mit Bastitaggregaten und primärem Chromit. Parallel zum Kontakt verlaufen 2 Züge von jüngerem Antigorit, der eine einige Millimeter entfernt, der andere direkt an der Grenze, die durch eine *nahezu lückenlose Reihe* von stark getrübbten *Diallagen* gekennzeichnet ist. Die Diallage sind randlich von einem Diopsidsaum umgeben. Auf dem Serpentin liegt salbandartig eine zentimeterdicke Schicht von Chloritdiallagit, mit stark chloritisierten Diallagen in wirrstrahligem chloritischem Grundgewebe, in dem nadelförmige Diopsid-Nematoblasten in oft regelmäßiger gitterförmiger Anordnung (60°-Winkel) auftreten oder einen wirren Nadelfilz bilden. Die jüngeren Antigoritadern greifen millimeterweit in die diallagisch-diopsidische Grenzzone ein und finden manchmal als Chloritadern eine Fortsetzung. Während sich die Diopsidbildung am Kontakt zwischen Serpentin A und Chloritdiallagit auf eine millimeterbreite Zone beschränkt, erfolgte sie an der Grenze des Chloritdiallagits gegen den Serpentin B in einem breiteren Bereich beiderseits des Kontakts. Im Serpentin B liegt in den durch Erzschnüre gekennzeichneten Maschen ein mehr oder weniger dichtes, meist parallel gelagertes Aggregat von Diopsidprismen, von Antigoritzügen unterbrochen, die den Maschenserpentin verdrängen (Abb. 19). Am Kontakt tritt wieder eine Diallag-Diopsid-Zone trennend zwischen die beiden Gesteine.

Die *Diopsid*-Bildung am Kontakt zwischen *Serpentin*it und „*Gabbro*“ ist allgemein verbreitet. Meist entstehen mehr oder weniger dichte bis feinkristalline *Diopsid*-Aggregate, die in schmalen Adern in die angrenzenden Gesteine eindringen. Im *Serpentin*it bildet der *Diopsid* Anhäufungen von Nadeln oder Prismen, teilweise an den Maschengrenzen, teilweise im Maschenkern konzentriert. Auch im chloritischen Grundgewebe des angrenzenden *Chloritdiallagit*s kommen die *Diopsid*-Anhäufungen vor. Da die *Chloritisierung* (im *Gabbro*) und die *Antigoritisierung* (im *Serpentin*it) die *Diopside* randlich zu verdrängen vermag, stellt sie der Verfasser zeitlich und genetisch in enge Beziehung zu der ersten *Maschenserpentinisierung* der diallagführenden *Olivingesteine*, auf der anderen Seite zu der ersten Umwandlung der *Gabbroplagioklase* in die *Zoisit*-mineralien. Die mit diesem Umwandlungsprozeß verbundene Stoffmobilisation hat unter Mitwirkung einer Lösungsphase — es entstehen beiderseits des Kontaktes wasserhaltige Silikate — zu einem allerdings geringfügigen Stoffaustausch zwischen den beiden chemisch verschiedenen Gesteinen Anlaß gegeben (Mg aus dem *Ultramafit*, Ca aus dem *Gabbro*), der zur *Diopsid*-Bildung geführt hat.

Zwischen *Ultramafit* und *Gabbro* kann durch das Auftreten reiner *Diallag*-gesteine die scharfe Grenzzone undeutlich werden. In diesem Fall unterbleibt die *Diopsid*-Bildung bis auf spärliche Reste, da es zwischen den während der *Serpentinisierung* freiwerdenden Mg-Mengen und dem während der *Saussurit*-isierung im *Gabbro* mobil gewordenen Ca nicht zur Reaktion kommen kann.

Bei der *Saussurit*-isierung wird auf der anderen Seite Ca zur Bildung der *Saussurit*-mineralien verwendet, und zwar mehr Ca, als im ursprünglichen *Plagioklas* (auch im Falle des *Anorthits*) enthalten ist, wie aus der Zusammenstellung der Analysenwerte in Tabelle 1 und Abb. 13 auf S. 642 hervorgeht. Es kann jedoch eine ebenfalls geringe Ca-Menge aus der *Bastitisierung* der *Diallage* gewonnen werden, die bei der *Diopsid*-Bildung verwendet werden könnte.

*Verwachsungen zwischen Chlorit und Antigorit.* Das Nebeneinanderauftreten von *Chlorit* und *Antigorit* an der Grenze *Serpentin*it — *Gabbro* (*Chloritdiallagit*) veranlaßt zur Frage der strukturellen Beziehungen zwischen diesen beiden Mineralien Stellung zu nehmen. Während in vielen Arbeiten und Lehrbüchern der *Antigorit* noch als das Al-freie Endglied der *Chloritgruppe* angesehen wird, hält G. C. SELFRIDGE [18] „die lamellare Eigenschaft des *Antigorits* für nicht erwiesen und unwahrscheinlich“. Auch die röntgenographischen Untersuchungen verstärken die Ansicht, nach denen „kein Grund vorhanden ist, die *Serpentin*-mineralien als Endglied der *Chloritgruppe* zu bezeichnen, nach einem Vergleich mit den Reflexbildern der *Chlorite*“. In Widerspruch zu diesen Feststellungen konnte der Verfasser eine lamellare Struktur des *Antigorits* zweifelsfrei nachweisen (S. 633).

Bei einer Berührung des chloritischen Grundgewebes des *Chloritdiallagit*s mit dem *Antigorit* des angrenzenden *Ultramafits*, die auf Rissen durch die diallagitische Grenzschicht erfolgen kann, oder aber beim Auftreten von *Antigorit* in der Grundmasse mancher *Diallagite*, die sich von olivinführenden *Gabbros* ableiten lassen, sind *Verwachsungen* von *Chlorit* und *Antigorit* zu beobachten, die sich zwischen gekreuzten *Nikols* durch außerordentlich dunkle *Interferenzfarben* auszeichnen. In den garbenartig verwachsenen Aggregaten lassen sich *Lamellen* und *Lamellenpakete* mit tiefdunkelblauer *Interferenzfarbe*

von solchen mit dunkelolivbrauner unterscheiden, wobei jeweils mit den Interferenzfarben von Antigorit (blaugrau) und Chlorit (olivgelb) Analogie besteht, auch Übereinstimmung im Charakter der Zone. Die Verwachsungen sind submikroskopisch und bestehen aus ungleicher mengenmäßiger Beteiligung der beiden Komponenten, so daß je nach Überwiegen des Antigorits die dunkelblaue, des Chlorits die dunkelolive Interferenzfarbe resultiert. Bei nicht ausgeschlossen erscheinender gleicher Beteiligung kommt überhaupt keine Aufhellung der Aggregate zustande.

Parallele Verwachsung von Chlorit und Antigorit tritt manchmal bei der Umwandlung der Diallage am Grenzkontakt ein, da hier Antigoritisierung und Chloritisierung neben- und nacheinander vorkommen können (Abb. 20). Die verdrängende Rißfüllung im Diallag, der teilweise nach 100 bastitisiert ist, besteht randlich aus Chlorit, im Kern aus Antigorit; die Grenze zwischen beiden Mineralien wird durch eine schmale Verwachsungszone gebildet, die unter gekreuzten Nikols dunkel bleibt. Antigorit und Chlorit sind parallel *c* des Diallags geregelt.

Mehrfache Verwachsungen von Chlorit und Antigorit bei bastitartigen Verdrängungen von Diallagen deuten ähnlich wie der in Abb. 20 gezeigte zonar ausgefüllte Riß auf einen mehrfachen Wechsel der physikalischen Bedingungen und der chemischen Zusammensetzung der die Umwandlung bewirkenden Lösungen. Neben der Bastitbildung kann in örtlich (und zeitlich) scharfem Wechsel eine homoaxe Chloritbildung desselben Diallagindividuums eintreten, wobei vielfach die genannten Verwachsungserscheinungen entstehen können. Neben der Bastitbildung (Faserserpentin) muß dabei auch eine nach *c* des Diallags geregelte Antigoritbildung angenommen werden, da Verwachsungen zwischen Chlorit und Faserserpentin kaum anzunehmen sind.

Eine jüngere Durchaderung der Grenzbereiche mit feinfilzigem Antigorit und Chlorit, die die Verwachsungserscheinungen nicht aufweisen, erfolgte sicher bei sinkender Temperatur. Die Verwachsungen sind daher der wahrscheinlich bei höherer Temperatur erfolgten älteren Antigoritisierungs- und Chloritisierungsphase zuzuschreiben.

#### 6. Diopsidern im Serpentin und Gabbro.

Bei der Besprechung des Serpentin-Gabbro-Kontaktes wurde auf ein aderförmiges Eindringen der feinkörnigen Diopsidaggregate des Kontaktes in den Serpentin hingewiesen. Derartige Diopsidern durchziehen auch in weiterer Entfernung vom Kontakt häufig den Serpentin. Die Adern sind makroskopisch dicht bis feinkörnig, grünlich oder weiß gefärbt, mit einer Mächtigkeit von einigen Millimetern bis etwa über 1 cm. Die frühe Entstehung dieser

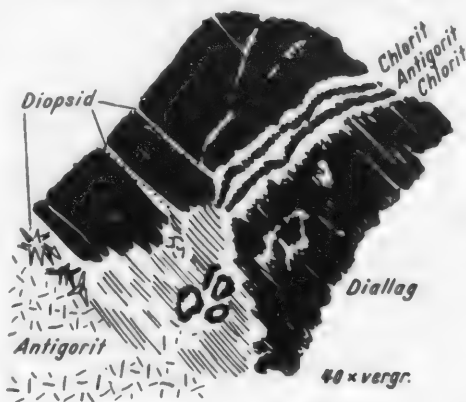


Abb. 20. Zonar angeordnete Verdrängung von Diallag durch Antigorit und Chlorit, die durch eine schmale Verwachsungszone getrennt sind.

Diopsidadern innerhalb des Serpentinits geht aus völlig verheilten Verwerfungen der Adern hervor, ferner aus späteren Verdrängungserscheinungen durch Antigorit.

Manche Adern im Serpentinitt werden von großen, in der Aderrichtung langgestreckten Diopsidprismen gebildet, die einer starken tektonischen Kataklase anheimgefallen sind; auch der umgebende Serpentinitt ist fein zerschert (Abb. 21). Die Durchbewegung hat diese Riesenkristalle zerbrochen, verbogen und gefältelt. Die Paragenese mit fasrig ausgebildetem Calcit (Faserrichtung senkrecht zur Längserstreckung des Diopsidkristalls) leitet zu den in den gabbroiden Gesteinen auftretenden grobkristallinen Diopsidadern über, die vielfach auch Calcit führen, ferner zu Diopsid als Kluftmineral im Gabbro.

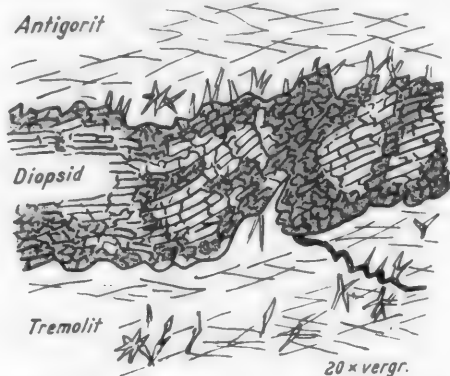


Abb. 21. Gefältelte Diopsidader (Riesenkristall) in durchschertem Serpentinitt.



Abb. 22. Diopsid-Calcit-Ader aus dem Grenzbereich zwischen Serpentinitt und Gabbro.

In den gabbroiden Gesteinen ist die Ausbildung des Diopsids in den hier viel mächtigeren Adern wesentlich grobkristalliner, mit einer Kristallgröße von mehreren Zentimetern. Makroskopisch grau (ausgeschiedenes Erz) oder weiß sind die Diopside teilweise idiomorph entwickelt, vor allem in Paragenese mit Calcit (Abb. 22). Die tektonische Durchbewegung hat vielfach Zerbrechungen der Diopside verursacht; in Übereinstimmung steht damit die Zwillingslamellierung des Calcits. (Die Zerstörung kann bis zu grusartiger Zerreibung entlang Scherflächen im Gestein führen.) Meist sind die Brüche mit Calcit ausgeheilt, auch die größeren Calcite mit starker Zwillingslamellierung werden von jüngeren Calcitadern durchzogen. Die Beziehungen der Diopsidadern zu der Kluftmineralbildung bestärken die Ansicht des jüngeren Alters der Adern im Gabbro gegenüber den Adern im Serpentinitt.

#### 7. Verschieferte Tektonite aus der Grenzregion.

Mehrfach wurde der Grenzbereich zwischen Serpentinitt und gabbroiden Gesteinen als eine tektonische Schwächezone bezeichnet, in der sich eine Beanspruchung des Gesteinskomplexes in einer mehr oder weniger starken Durchbewegung der betroffenen Gesteinsschichten auswirken mußte. Es ist hier zur Bildung flasrig-schiefriger Gesteine gekommen, die diopsidführenden Kontaktbereiche wurden dabei zu feingrusigen bis dichten Diopsid-Antigorit-Chlorit-Gesteinen ausgewalzt, mit flasrig-schiefriger Textur. In den Flaser-

kernen erhielten sich Bruchstücke der ursprünglichen Gesteine, die für die Kontaktregion typisch sind: Diallagreste mit Diopsidumwachsung, Verwachsungen von Antigorit-Chlorit, Serpentin mit Diopsidnematoblasten,

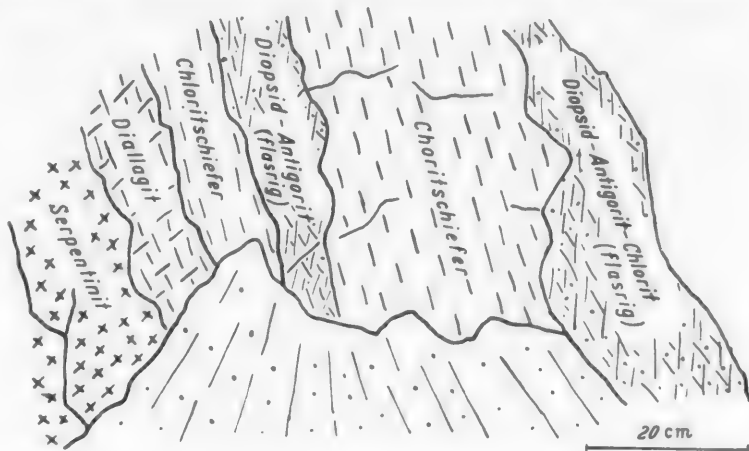


Abb. 23. Diopsid-Antigorit-Chlorit-Schiefer aus dem Grenzbereich zwischen Serpentin und Gabbro.

Bastitaggregate, granatführende Chloritaggregate u. a. Die Flaserzüge können entweder von trübem, feinkörnigem Diopsidgrus gebildet werden oder von

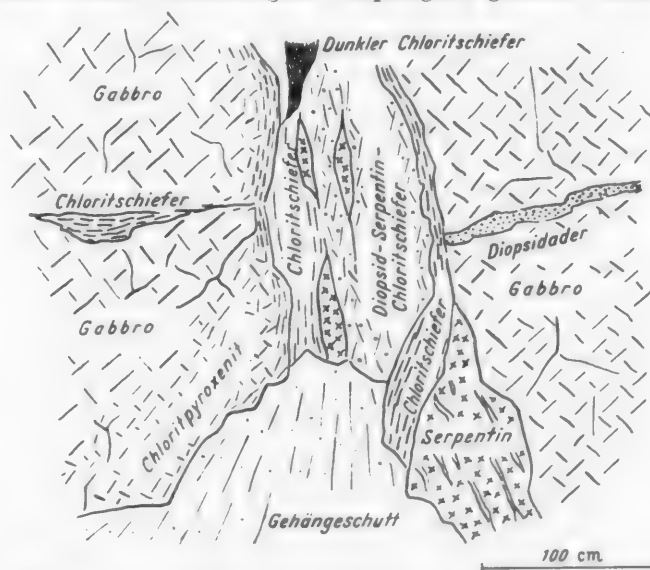


Abb. 24. Profil aus der unteren Etage des Westbruches. Zwischen größere Gabbromassen eingelagerte, tektonisch verquetschte Serpentinlinsen und Diopsid-Antigorit-Chlorit-Schiefer.

Antigorit bzw. einer dem Schalenserpentin vergleichbaren Art, auch von beiden, so daß bei stärkerer Umformung ein Diopsid-Antigorit-Schiefer entsteht, mit lagenartigem Wechsel beider Mineralien, die eine makroskopisch wahrnehmbare Bänderung hervorruft. Die Mächtigkeit derartiger Tektonite schwankt zwischen einigen Zentimetern bis einigen Dezimetern. Über die Lagerungsverhältnisse

gibt Abb. 23 Aufschluß, die nach einer im mittleren Westbruch anstehenden Gesteinsserie gezeichnet wurde. Ein weiteres Profil (Abb. 24), ebenfalls aus dem Westbruch, zeigt stark verquetschte Serpentinittfetzen zwischen verschieften Chloritdiallagiten; die Serie ist zwischen randlich chloritisierte Gabbromassen eingelagert. Die auf der linken Aufschlußseite anstehenden Gabbrogesteine besitzen eine relativ breite Randzone von Diallagit, dessen Zwischenmasse aus Chlorit und Antigorit besteht.

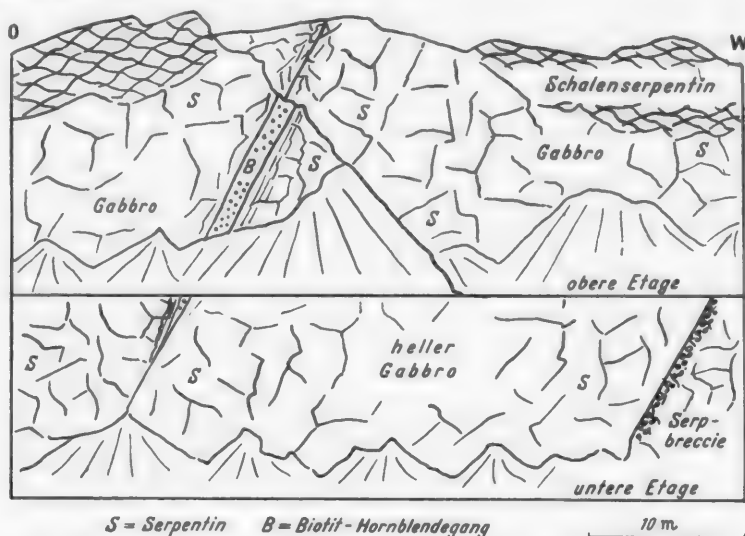


Abb. 25. Ansichtsskizze des vorderen Westbruchs mit den beiden Hauptverwerfungen. Links der Hornblende-Biotit-Gang mit den Kontaktzonen, rechts Schnitt durch die Harnischfläche, an der der Serpentin zur Breccie mylonitisiert ist.

#### 8. Die gangförmige Biotit-Hornblende-Einlagerung im Westbruch.

Bereits bei der Beschreibung des Breccienserpentinits wurde auf S. 636 darauf hingewiesen, daß entlang der beiden großen Verwerfungen eine Druckentlastung eingetreten sein muß. Die westliche Verwerfung öffnete sich zu einer etwa 1 m breiten Spalte, in die ein magmatisches Material eindrang, dessen ursprünglicher Stoff- und Mineralbestand durch hydrothermal-metamorphen Austausch mit dem ultrabasischen Nebengestein völlig verändert wurde und das heute als mittelkörniges, größtenteils zu sandigem Grus zerfallendes *Biotit-Hornblende*—Gestein vorliegt (Abb. 25).

Relativ frische und noch zusammenhängende Stücke des den Gang ausfüllenden, graugrünligen Gesteins bestehen aus einer zonar-fleckigen Hornblende, deren Volumanteil bis zu 80–90% betragen kann, mit dazwischen liegendem Biotit, der Umwandlungserscheinungen zu Chlorit-Vermiculit zeigt. Die kurzprismatischen Individuen bestehen im Kern aus einer stark pleochroitischen Hornblende, die fleckenartig und randlich mit einer farblosen homoax verwachsen ist:

Hornblende	$n_\alpha$	$n_\beta$	$n_\gamma$
Kern graulivgrün, $c_\gamma = 22-23^\circ$ . .	gelblichbraun	braunoliv	graugrün
Rand farblos, $c_\gamma = 15-17^\circ$ . .		ohne Pleochroismus	

Lichtbrechung und Achsenwinkel sind bei der farblosen Art deutlich geringer als bei dem gefärbten Kern. Die beiden Hornblenden stimmen mit den von S. MATTHES [23] aus Röhrenhof beschriebenen überein (karinthin- und smaragdartige Hornblende).

Durch Zunahme des Biotits — bis etwa 50 Vol.-% — entsteht ein Biotitfels mit feinschuppiger biotitischer Grundmasse, in der größere Biotitpakete und hypidiomorphe Hornblenden eingebettet sind. Akzessorisch tritt noch spärlich Titanit, Apatit, Albit (in Rissen) und Prehnit (auf kleinen Hohlräumen) auf.

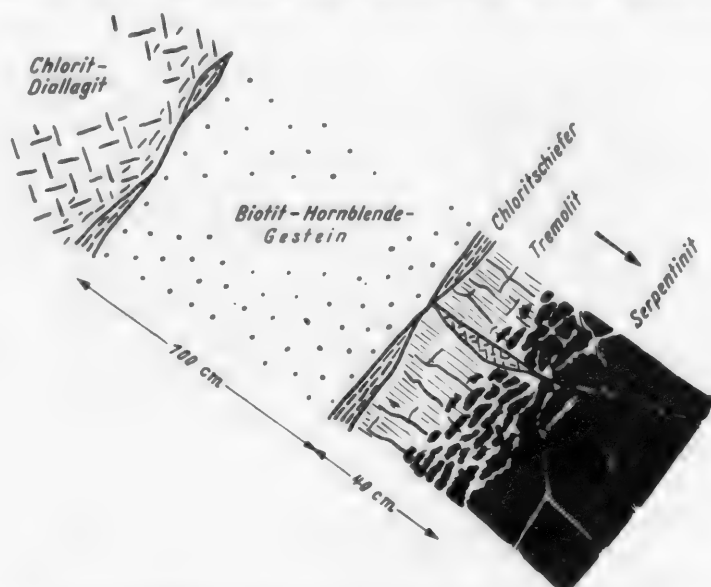


Abb. 26. Schnitt durch den Gang mit angrenzenden Kontaktzonen.

Das am Gang angrenzende Nebengestein ist stark verändert, der Gabbro wie beschrieben randlich chloritisiert und der Serpentin bis zu einer Breite von  $\frac{1}{2}$  m tremolitisiert. Die Tremolitierungszone geht über einen tremolitdurchaderten Serpentin in den normalen Serpentin über (Abb. 26). Die Verdrängung des Serpentinits durch Tremolit geht in zum Gang hin immer zahlreicher werdenden Rissen vor sich, die subparallel zum Gang verlaufen; am Gang ist ein mehr oder weniger reiner Tremolitfels zur Ausbildung gekommen. Der in dem gezeigten Profil getroffene, quer zum Gang den Serpentin durchziehende Gabbrostreifen ist in einen Chloritdiallagit umgewandelt, gabbroide Reste an der Ganggrenze sind völlig chloritisiert und die im Ganghängenden anstehenden Gabbromassen randlich chloritisiert und tremolitisiert. Eine nach den metasomatischen Umwandlungsprozessen stattfindende Durchbewegung, deren Richtung bereits in den beiden Verwerfungen vorgezeichnet war, hat dann nachmetamorph die randliche Kontaktzone analog der Bildung des Schalenserpentin in großstenglig-schalige Trümmer aufgelöst.

Der von den übrigen Gesteinen des Bruches an der Wojaleite abweichende Chemismus und Mineralbestand (Hornblende mit einem  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt von etwa 2 %; Biotit) sowie die Einwirkungen auf das Nebengestein finden in der Annahme

eine Erklärung, daß in der Verwerfungsspalte an hydrothermalen Lösungen reiches, vielleicht saures Material aufgedrungen ist und mit dem basischen und vor allem ultrabasischen Stoffbestand reagierte. Sicher wurde dabei Si und Ca (Tremolitisierung) und Al (Chloritisierung) abgegeben, in Wechselwirkung dagegen aus dem Ultramafit Mg und Fe aufgenommen (Hornblende- und Biotitbildung). Eine analoge biotitführende Metabasiteinlagerung hat S. MATTHES aus dem Serpentin von Röhrenhof beschrieben, wo durch Wechselwirkung zwischen ultrabasischem Altbestand und saurer Zufuhr unter anderem ebenfalls Biotit-Hornblende-Gesteine entstanden sind.

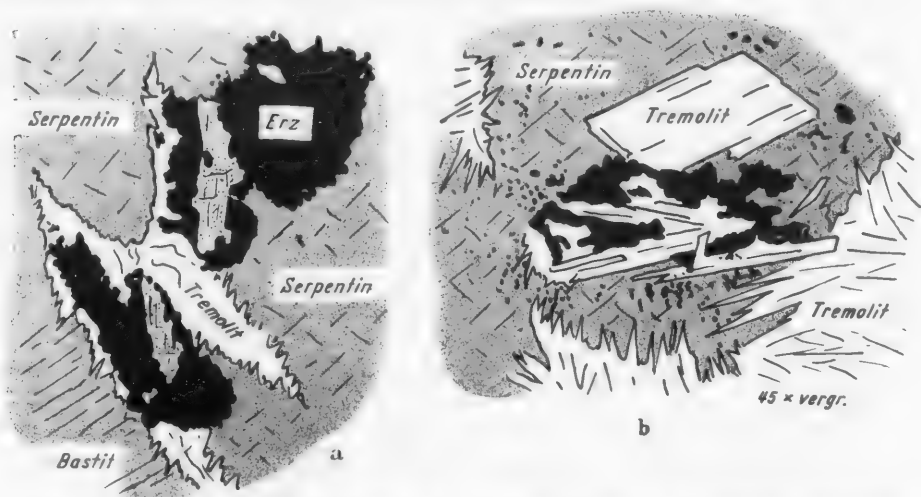


Abb. 27a u. b. Jüngere Erzausscheidung in tremolitdurchadertem Serpentin (Pentlandit-Chromspinell). a Diopsid als Kern der Erzausscheidung; b Verwachsung von Tremolit mit Erz.

### 9. Tremolitaderbildung und Tremolitisierung.

Die Tremolitisierung greift vom Gang aus weit in das Serpentin-Gabbro-Massiv über. Tremolitdurchaderte Serpentinite mit oft flasriger Auflösung des Serpentin sind vor allem in den zentralen Bruchteilen anzutreffen. In derartigen Aderserpentiniten sind die sekundären Magnetitausscheidungen an den Maschengrenzen verschwunden, obwohl die Maschenstruktur erhalten ist. Der im Bereich der Tremolitisierung liegende Serpentin (Antigorit) ist im Schliff deutlich grünlich gefärbt, mit Pleochroismus von grünlich nach gelblich, während die normalen Serpentinverbände immer farblos sind. Das im Zusammenhang mit der Tremolitisierung verschwundene Erz der Maschengrenzen scheint danach zumindest teilweise vom Serpentin aufgenommen worden zu sein, teilweise erfolgte aber auch eine Sammelkristallisation des Eisens zu größeren idiomorph umgrenzten Erzkörnern. Neben der Neubildung des Magnetits ist in den tremolitdurchaderten Serpentiniten eine Ausscheidung von Pentlandit, Kupferkies und Chromspinell erfolgt. Diese Erze liegen in größeren Körnern, bereits makroskopisch sichtbar, meist in Verbindung mit Gesteinsrissen, von denen aus die Tremolitisierung erfolgte, im Serpentin. Innerhalb größerer Erzkörner hat sich manchmal farbloser Diopsid in mehr oder weniger idiomorpher Umgrenzung ausgebildet, auch größere Tremoltnadeln und Kristalle sind in

manchen Erzkörnern eingewachsen, während sonst in derartigen Gesteinen größere Idioblasten der beiden Mineralien fehlen (Abb. 27). Die Paragenese Pentlandit-Kupferkies-Chromspinell<sup>1</sup> mit Diopsid und Tremolit läßt sich mit einer Stoffmobilisation durch die tremolitbildenden Lösungen erklären, wobei es (wahrscheinlich durch die Wirkung der sulfidhaltigen Lösungen) zur Bildung größerer Kristalle von Diopsid und Tremolit im Verzerrungsbereich kommt.

Neben glatten Tremolitadern ohne sichtbare Verdrängungserscheinungen am Rand sind Tremolitzüge zu beobachten, von denen aus reichlich Tremolitnemato-blasten in den angrenzenden Serpentin ein-spießen. Andererseits wird der Tremolit stellenweise durch die jüngere Antigoritisierung wieder verdrängt (Abb. 28). Die Altersstellung der Tremolitbildung kann folgendermaßen präzisiert werden, wie Abb. 29 zeigt. Die Tremolitader liegt in einer durch Schalenserpentin begrenzten Reißbildung im partiell antigoritisierten Maschenserpentin.

Der Schalenserpentin wird von Chrysotiladern durchzogen, jünger als der Chrysotil ist wieder eine Antigoritdurchaderung (vgl. auch Abb. 7 auf S. 634), die nach einer senkrecht zur Tremolitader verlaufenden Störung stattfindet, die auch die Tremolitader durchzieht. Von der Tremolitader aus spießen Tremolite mit Ausnahme der jüngsten Antigoritdurchaderung in alle anderen Serpentinarten, auch Chrysotil, ein.

Auch die auf S. 650 gezeigten Diopsidadern können von der Tremolitbildung angegriffen werden. Der Diopsid wird dabei mehr oder weniger von einem feinen Tremolit-filz ersetzt, bei gleichzeitiger Verdrängung der angrenzenden Serpentinbereiche durch Tremolit.

<sup>1</sup> Die Erzbestimmungen wurden von Herrn Prof. P. RAMDOHR ausgeführt, dem an dieser Stelle dafür gedankt wird.

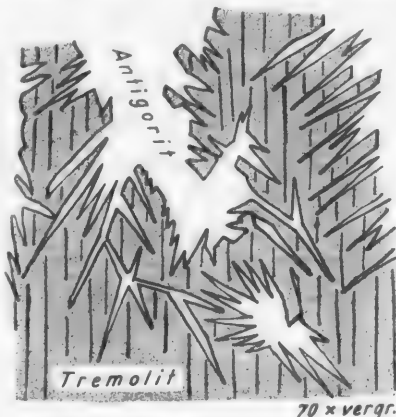


Abb. 28. Verdrängung von Tremolit durch jüngeren Antigorit.

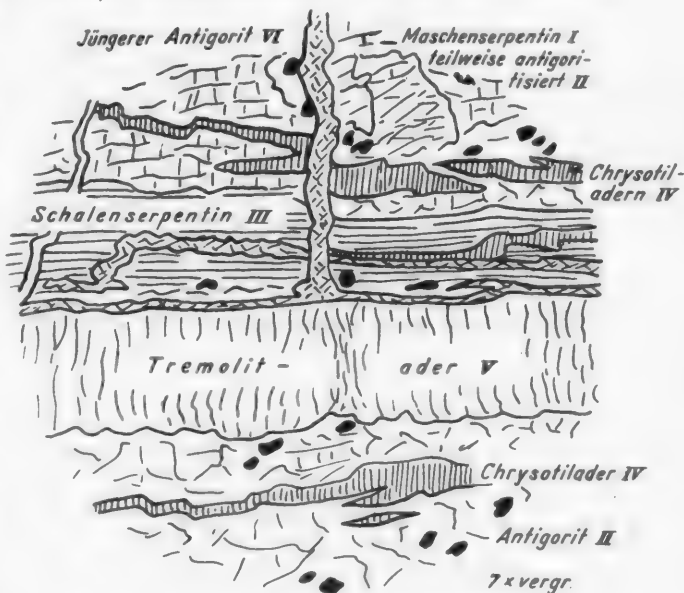


Abb. 29. Altersstellung der Tremolitader innerhalb der verschiedenen Serpentinisierungsphasen.

Die Tremolitisierung im Gabbro macht sich in einer randlichen Verwachsung von homoaxem Tremolit um die Diallage bemerkbar. Bei fortschreitender Umwandlung können die Diallage in ein parallelfasriges (nach c) Tremolit-aggregat umgebildet werden. Das bei der Bildung des Tremolits (maximal 2% FeO) aus dem Diallag freiwerdende Eisen wird meist zwischen den Tremolitnadeln reihenweise abgeschieden. Mit wechselndem Chloritgehalt der ursprünglichen Chloritdiallagite entstehen durch die Tremolitisierung graue bis grau-grüne Tremolit-Chlorit-Gesteine und Schiefer, vor allem in den an den Gang angrenzenden Gesteinsbereichen.

Die zunächst zum Aderverlauf senkrechte Stellung der Tremolitnadeln kann bei tektonischer Durchscherung mehr oder weniger in die Bewegungsrichtung eingeschlichtet werden. Es resultieren daraus oft langfasrige Tremolitzüge, die vielfach durch Verwitterung weiß gebleicht sind.

Nur selten ist es in Wurlitz zu der bei sinkender Temperatur stattfindenden Umwandlung des Tremolits zu Talk gekommen; es scheint, daß durch eine tektonische Verlagerung der Gesteinskomplex weiteren Umwandlungsprozessen bei dem zur Talkbildung günstigen pt-Bereich entzogen wurde. Nur im hinteren Teil des Ostbruches hat eine Verdrängung des Tremolits durch Talk stattgefunden; es bildeten sich in beschränktem Maße tremolitresteführende Talkschiefer, mit Primärerzkörnern und spärlichen Antigoritresten.

#### 10. Übergänge von Gabbro zu Gabbroamphibolit im Ostbruch.

In dem spornartigen Vorsprung, der den Ostbruch am vorderen Ausgang gegen Westen begrenzt, stehen neben Gabbro und Serpentinithelle, schiefrig bis flasrig texturierte Gesteine an, die bereits makroskopisch von den übrigen im Bruch anstehenden Gesteinen weitgehend abweichen.

Der starke Wechsel des Gesteinscharakters ist durch die tektonische Durchbewegung hier besonders verschärft worden. Senkrecht zu der annähernd Ostwest verlaufenden Streichrichtung ziehen zahlreiche Störungszonen und Verwerfungen, die zusammen mit der infolge der Oberflächennähe einwirkenden Verwitterung und Schuttüberdeckung einen schwer zu entwirrenden Verband verschiedenartiger metamorpher Umwandlungstypen von Gabbro und an dessen Grenzen auftretenden Gesteinen hervorgerufen haben.

Im Westen liegt am Grund des Profils noch eine normale Gesteinsfolge eines Serpentinith-Gabbro-Kontaktes vor, mit tremolitdurchadertem Serpentinith, Chloritdiallagit und Chloritschiefer. Auch der Übergang der gabbroiden Gesteine zum hangenden Schalenserpentinith wird durch einen Chloritschiefer gebildet, wie er im Westbruch als Endprodukt der Chloritisierung eines Gabbros angetroffen werden kann. Nach Osten gegen die Mitte des Aufschlusses hin nehmen Diopsid-Zoisit-Gesteine an Häufigkeit zu. Der in der Mitte am Grunde anstehende Gabbro, mit etwa 30 Vol.-% an zerbrochenen und verbogenen Diallagen, die mit heller Hornblende umwachsen sind, zeigt jedoch zum Unterschied gegenüber dem normalen „Wurlitzit“ ein granoblastisches Grundpflaster von *Albit*, der die salischen Gabbrogemengteile verdrängt. Idiomorph umgrenzte Hohlräume im Diallag, früher von Diallag umschlossene Plagioklase (Abb. 30), sind unter vollständiger Formerhaltung von *Albit* gefüllt, wobei sogar die Zwillingsslamellen des *Albits* nach den ursprünglichen Kristallgrenzen

angeordnet sind. Nach links oben wird der Gabbro von einer Verwerfung abgeschnitten; die Grenzzone bildet eine Lage von Diopsid-Zoisitfels, die weißlich, feinkörnig und außerordentlich hart ist und die ebenfalls ein granoblastisches Wachstum von Albit zeigt. Derartige härtere Lagen nehmen nach Osten hin zu; in ihnen sind vielfach Verdrängungserscheinungen des Zoisits und Diopsids durch Albit gut zu beobachten (Abb. 31). Durch die tektonische Durchbewegung

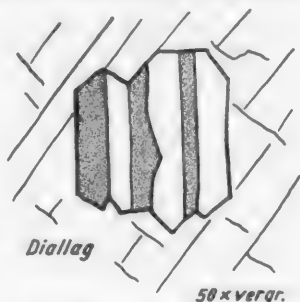


Abb. 30. Verzwillingter Albit in Diallag.

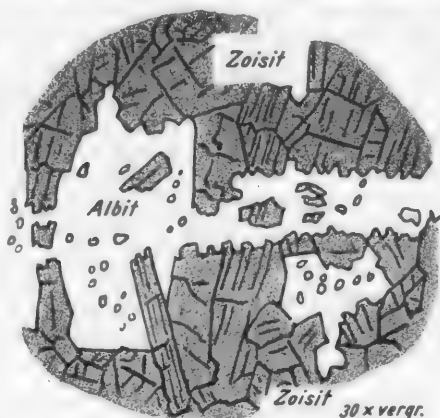


Abb. 31. Verdrängung von Zoisit durch Albit.

sind diese Gesteine manchmal mehr oder weniger zerrieben und unter Chloritbildung verschiefert, wobei vielfach albitisierte Zoisit-Diopsid-Schiefer und Zoisit-Diopsid-Chlorit-Schiefer entstehen können. In beschränktem Umfang sind derartige Mylonitschiefer bereits im Westbruch anzutreffen, wie auf S. 650 angeführt wurde. Albit ist teilweise von der Kataklyse mitergriffen worden,

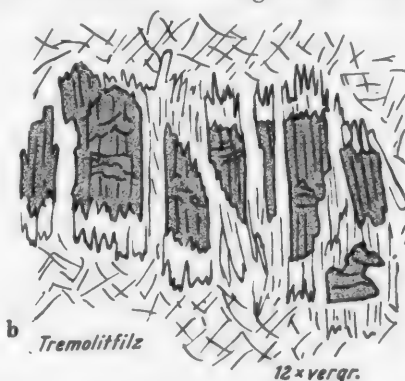
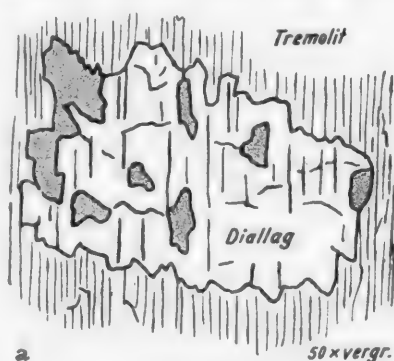


Abb. 32a u. b. Braune Hornblende im Gabbro des Ostbruchs. a Poikilitische Durchwachsung in Diallag; b parallele Umwachsung mit Tremolit.

vielfach erfolgte jedoch eine Ausheilung unter Bildung großer Albitgranoblasten, welche die übrigen Gesteinsgemengteile in sich aufnehmen (Siebstruktur).

Während in manchen Gabbrogesteinen des Westbruchs hier und da eine poikilitische Verwachsung des Diallags mit brauner Hornblende zu beobachten ist, neben der genannten Umwachsung mit Tremolit, sind in verschiedenen Gabbros des beschriebenen Aufschlusses im Ostbruch diese Verwachsungen häufiger, auch größere Individuen brauner Hornblende treten auf, vielfach mit einem breiten Saum jüngerer tremolitischer Hornblende umwachsen (Abb. 32).

**Braune, karinthinartige Hornblende:**

$$c_v = 18^\circ \quad \begin{array}{ccc} n_\alpha & n_\beta & n_\gamma \\ \text{gelblich} & \text{gelblich} & \text{gelbbraun} \end{array}$$

Auch diese Übergangsgesteine zu Hornblendegabbro können zu Flasergabbro und weiter zu Myloniten umgeformt werden, bei denen die flasrig-schiefrige Textur durch Einregelung von Chlorit und Hornblenderesten zum Ausdruck kommt.

Zusammengefaßt zeigt der Aufschluß stärkste tektonische und metamorphe Umwandlung eines Serpentin-Gabbro-Verbandes. Vielfach wurden die Gesteine verschiefert, bei weitgehender Albitisierung. Die starke Verformung spricht für eine relativ hohe Lage, was auch die Schalenbildung der überlagernden Serpentine anzeigt. Die Albitisierung deutet auf eine Na-Zufuhr, die entweder durch eine örtliche Konzentrierung des bei der Saussuritisierung freigewordenen Na oder durch eine Zufuhr im Zusammenhang mit der metamorphen Umwandlung des im Westbruch auftretenden Ganges erklärt werden muß. Zudem können sich die Ausgangsgesteine bereits primär durch eine Differenzierung von den übrigen Gabbrogesteinen unterschieden haben, was im reichlichen Auftreten der braunen Hornblende angedeutet erscheint.

**C. Die Kluftmineralien.**

Schon in der Einleitung wurde darauf hingewiesen, daß sich nach den Feststellungen von H. LAUBMANN [7] die Mineralparagenesen im Serpentin und im Gabbro grundsätzlich unterscheiden. In Erweiterung der vom genannten Autor gegebenen mehr oder weniger reinen Beschreibung der Wurlitzer Mineralien wird in vorliegender Arbeit versucht, nach Stoffbestand und Genese eine Erklärung der Mineralbildung zu geben und die Zusammenhänge mit tektonischen und metamorphen Vorgängen im Gesteinskomplex herzustellen.

Das System von Klüften und Ruchelzonen, in denen die Mineralien zum Absatz gelangten, ist für beide Gesteinsarten genetisch gleichzeitig auf die letzte größere Bewegungsphase des Serpentin-Gabbro-Massivs zurückzuführen, nach welcher nur mehr unbedeutende Störungen feststellbar sind, welche die in den Klüften abgesetzten Mineralien nicht mehr zerstören konnten. Aus der Einheitlichkeit der Raumbildung ergibt sich ferner eine in den Grundzügen einheitliche Lösungsdurchtränkung, unabhängig davon, ob man sie aus dem Gesteinskomplex selber herleiten will oder eine ascendente Zufuhr in Erwägung zieht, die sehr wahrscheinlich ist und mit dem Aufdringen des Materials im Gang des Westbruches in Zusammenhang gebracht werden kann. Aus der Tatsache der Bildung einer ausgeprägten Reaktionszone dieses Ganges muß mit einer Stoffzufuhr gerechnet werden, die für die am Gang angrenzenden Bereiche erwiesen ist und auch in geringerem Maß für den ganzen Aufschlußbereich angenommen werden muß. Vor allem ist hier an die Chloritisierung des Gabbro und die Tremolitbildung innerhalb der Serpentine zu denken. Durch die Reaktion der durchtränkenden Lösungen mit dem jeweiligen Nebengestein ergibt sich eine mehr oder weniger starke Differenzierung des Lösungsinhaltes, die sich in einer strengen Abhängigkeit der Mineralführung vom Nebengestein bemerkbar macht. Infolge der während der metamorphen Vorgänge stattfindenden Gesteinsumwandlungen ist auch mit einem zeitlichen Wechsel des

Lösungsinhalts zu rechnen, der sich einem von vornherein nicht ausgeschlossenen Wechsel in der Zusammensetzung der azendenten Lösungen überlagert. Die Lösungen stehen mit dem Nebengestein als Bodenkörpermasse in dauernder Berührung und die Art und Menge der aus dem Gestein abzugebenden Stoffe ist nicht nur von der chemischen Bauschalzusammensetzung, sondern auch vom Mineralinhalt der Gesteine abhängig. Die im Vorhergehenden gemachten Überlegungen decken sich mit den Ausführungen von P. NIGGLI, J. KÖNIGSBERGER und R. L. PARKER [9], die in vielen Punkten für die Bildung der Wurlitzer Kluftmineralien Geltung besitzen.

### 1. Die Mineralien im Serpentin.

#### Beschreibung.

*Topazolith.* Grünlich-gelb, teilweise als feinkristalliner Überzug auf Serpentin, daneben klar ausgebildete Kristalle bis etwa 1 cm Größe. Formen: Meist 110, nach LAUBMANN oft in Kombination mit 211, die nach Beobachtungen des Verfassers auch selbständig auftritt.

Nach einer Analyse von M. PINERS [24] liegt ein Kalkeisengranat vor, der auch nach eigenen Spektralanalysen geringe Mengen anderer Elemente enthält (Tabelle 18 auf S. 684).

	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>
Nach [24] I . . . .	34,98	29,82	33,26	1,63	0,31	—
II . . . .	35,20	29,48	33,22	1,70	0,40	—
Nach 4 Spektralanalysen des Verfassers				0,2–0,5	0,03–0,1	0,002–0,03

Paragenese: Sepiolith, Millerit, Quarz, Talk, diopsidischer Amianth; öfters mit spätem Calcit überwachsen.

*Sepiolith.* Meist als weißlich-bräunlicher Überzug auf Serpentin, oft mit mehreren Prozent NiO. Als Meerschaum in zentimeterdicken Krusten (Sammlung A. SCHOLZ).

*Talk.* In grünlichen millimeterdicken Krusten auf topazolithführenden Klüften, mit über 1% NiO.

*Millerit.* Haar- bis nadelförmig, meist auf Sepiolith aufgewachsen. Nach einem Handstück der Sammlung A. SCHOLZ als Durchwachsung in Topazolith!

*Quarz.* Teilweise kleine, längliche Kristalle, farblos bis milchig trüb, mit ausgesprochen trigonaler Endflächenbildung auf Serpentin flach aufliegend aufgewachsen. Teilweise dicht in Drusen mit Kristallen von etwa 1 mm Ø.

Als Hyalith und Chalzedon, manchmal mit Nickelsilikat vermischt (Sammlung A. SCHOLZ).

*Magnetit.* Kleine unter 1 mm große Kristalle auf Sepiolith aufgewachsen. Kombination 111 mit 100. Sehr selten (Sammlung A. SCHOLZ).

*Titanit.* Nach neuem Fund des Verfassers in zahlreichen Kristallen auf einer Kluft in verruschetem Serpentin farblos, bis 3 mm groß. Flächen uneben. Form gegeben durch 110 und 102 (Abb. 33), untergeordnet 101, Spur der Basis 001 als Streifung auf den Pinakoiden. In derselben Kluft in 2 cm Abstand kleine Topazolithdrusen.

**Calcit.** In grobspätigen farblosen Massen als Füllung mancher Topazolithklüfte. Teilweise von Quarz überkrustet und pseudomorphosenartig verdrängt (H. LAUBMANN).

#### Zusammenfassung.

Der Topazolith als bekanntestes Mineral von Wurlitz, tritt im massigen und tektonisch gelockerten Serpentin vorwiegend im Westbruch auf. Die

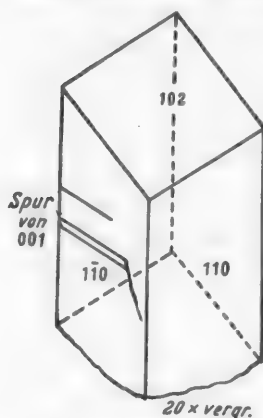


Abb. 33. Titanit von Wurlitz.

Vorkommen sind nach heutigem Aufschluß auf kleinere Bereiche konzentriert (einige Meter), in denen breccienartige Serpentinruschelzonen mit Topazolith verkittet sind. Die Kluftwand kann mit feinkörniger bis dichter Topazolithsubstanz überzogen sein, auf der dann gut ausgebildete Kristalle aufsitzen, vielfach sind jedoch auch die Kristalle in idealer Ausbildung direkt auf dem Serpentin der Kluftwand aufgewachsen. Da die in Paragenese auftretende Sepiolithschicht nur auf dem Serpentin aufliegt, ist der Verfasser der Ansicht, daß dieselben Lösungen, aus denen sich der Topazolith abgeschieden hat, durch Reaktion mit dem Serpentin diese Sepiolithschicht bildeten. Dafür spricht ferner, daß unter den auf dem Serpentin aufsitzenen Topazolithkristallen die Dicke der Sepiolithschicht von der Kristallmitte nach dem Rande zunimmt,

also gleichzeitig mit der Kristallabscheidung weiter wuchs. Die Lösung enthielt neben dem zum Topazolith notwendigen  $\text{CaO}$  bestimmt  $\text{SiO}_2$  in freier Form, wie aus der gleichzeitigen Abscheidung der Quarzkristalle hervorgeht, die eben-

Tabelle 3. Herkunft des Stoffbestandes der Mineralparagenese im Serpentin.

Mineral	Aus dem Serpentin	Mit Lösung zugeführt
Topazolith . .	Fe	Ca } $\text{SiO}_2$
Quarz . . . .		
Sepiolith . . .	Mg (Ni)	
Millerit . . .	Ni	S ?
Magnetit . . .	Fe ?	Fe ?
Titanit . . . .	Ti ?	Ca, Ti
Calcit . . . .		Ca, $\text{CO}_2$
Jüngerer Quarz		} $\text{SiO}_2$
Talk . . . . .	Mg (Ni)	
Sepiolith . . .	Mg (Ni)	

falls in der Mitte auf Serpentin aufgewachsen sind und von einer nach dem Rande zu zunehmenden Sepiolithschicht unterlagert werden. Derselben Bildungsphase gehört auch der Millerit an, während die zeitliche Einstufung für Titanit und Magnetit nicht anzugeben ist.

Bei intensiver Einwirkung saurer Lösungen ist die Serpentin-kluftwand in eine mehrere Millimeter dicke Talkschiicht umgewandelt, auch die Topazolith-

kristalle korrodiert. Diese Talkschiicht ist jüngerer Entstehung wie die erstgenannte Sepiolithüberdeckung, und nach der Topazolithausscheidung gebildet, da der Serpentin auch unter den Kristallen vertalkt ist und teilweise die Kristalle von Talk bedeckt werden.

Die Topazolithklüfte sind manchmal nachträglich mit grobspätigem Calcit gefüllt. Die Beobachtungen von H. LAUBMANN über Verdrängungserscheinungen von Calcit durch Quarz, die der Verfasser an skelettartigen Lösungsresten von Calcit bestätigen konnte, sprechen für eine nach der Calcitausscheidung

eintretende neue Zufuhr saurer Lösungen ( $\text{SiO}_2$ ), der der Verfasser die oben erwähnte Talkbildung zuschreibt. Für eine Wiederholung der Durchtränkung mit sauren Lösungen spricht auch eine Beobachtung, nach der eine jüngere Sepiolithschicht auf einem Bruch durch eine mit Calcit gefüllte Topazolithkluft durchzieht. Die Abscheidung wasserhaltiger sepiolithartiger Magnesiasilikate leitet in die Verwitterungsphase des Gesteinsbereiches über.

Bei der Angabe über die Herkunft des Stoffbestandes der Mineralien soll jedoch keine Entscheidung getroffen werden, ob die Zufuhr durch die Lösungen juvenil zu deuten ist, oder die einzelnen Elemente aus Umwandlungen anderer (gabbroider) Gesteine stammen, bei deren Chloritisierung z. B. wesentliche Mengen an Ca,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{TiO}_2$  (Diallag) frei werden.

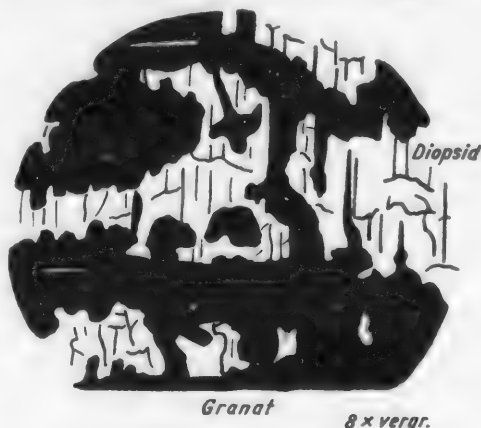


Abb. 34. Verdrängung von Diopsid durch Hessonit aus einem einer Mineralkluft benachbarten Gabbro. (Gekreuzte Nikols.)

## 2. Die Mineralien im Gabbro und seinen Umwandlungsprodukten.

### Beschreibung.

**Diopsid.** Zum Unterschied vom Diallag ( $\approx 5\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ) praktisch Al-frei ( $0,01-0,2\% \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Weiß, weißlichgrün, oft durch Erzausscheidung grau gefärbt. Neben grobkristallinen Diopsidadern (S. 650), in denen idiomorpher Diopsid neben Calcit auftritt, auch auf offenen Klüften neben Hessonit in freigewachsenen, 4- oder 8seitigen Prismen, mit unbestimmten Terminalflächen. Kristalle zu Aggregaten vereinigt, die in schrägem Winkel zur Kluftwand stehen ( $30-45^\circ$ ). Paragenese in der Kluft: Hessonit, Calcit. In den Adern: Calcit, Chlorit.

**Grossular.** Selten farblos (H. LAUBMANN [7]), meist hellrotbraun (Hessonit). Flächen vielfach gestreift, Kristalle miteinander verwachsen. Die auch für alpine Klüfte typische Paragenese mit Diopsid tritt in Wurlitz in allen Gabbrotypen auf. Granat durchwegs etwas jünger als Diopsid, vielfach in Gabbros aderbildend. Kann Diopsid verdrängen (Abb. 34).

**Vesuvian.** Gelblich-olivgrün, größere Kristalle (Millimeter) trübe, in 8seitig umgrenzten Prismen mit undeutlichen Terminalflächen. Teilweise (Wojaleite West) etwa  $\frac{1}{3}$  mm große, klare Kristalle mit ausgezeichneter Flächenausbildung: 100, 110, 311, 111.

Paragenese: Calcit, Chlorit.

**Chlorit.** Pennin-Klinochlor mit etwa  $2\% \text{FeO}$ . Hellgrüne, durchsichtige Blättchen und Pakete mit typischer schiefer seitlicher Begrenzung. Vielfach verzwilligt und verdrillt (Abb. 35). Eingewachsen im grobkristallinen Vesuvianfels neben Calcit, auch neben Diopsid.

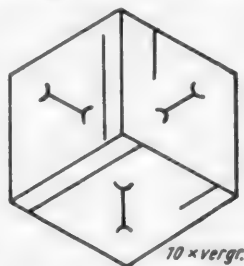


Abb. 35. Chloritdrilling (Pennin-Klinochlor).

**Prehnit.** Bestausgebildetes Mineral der Gabbroparagenese. Klüfte oft über handflächengroß mit einem dichten Kristallrasen von Prehnit bedeckt. Bei angenähert gleicher Tracht Habitus bei den einzelnen Drusen stark wechselnd (Abb. 36), durch Vorherrschen von 110 mit 001 quaderförmig, ferner kurz-säulig, faßförmig bis nadelig.

Farbe rein weiß, Lichtbrechung geringer als in der Literatur angegeben:

$n_p = 1,618$  (eigene Messung und nach A. SCHOLZ).

= 1,628 (Chudoba, gesteinsbildende Mineralien).

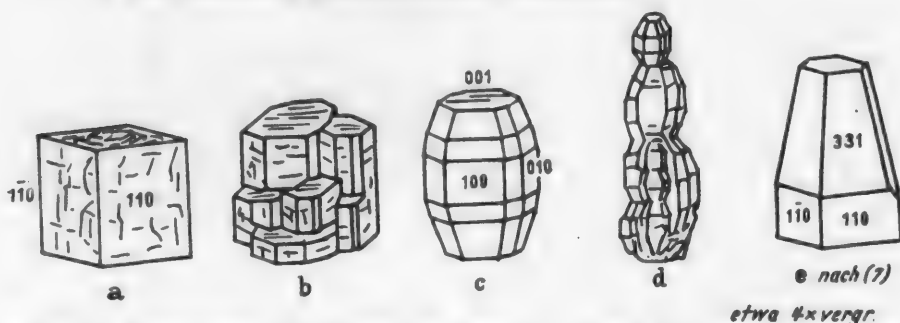


Abb. 36 a-e. Kristallformen des Prehnits von Wurlitz. a 110 mit 001; b 100, 110, 010, 001; c 100, 110, 010, 001 mit verschiedenen  $hkl$ ,  $h0l$  und  $0kl$ ; d Tracht wie c perlschnurartige Verwachsung gleichorientiert; e spitzpyramidal mit 001 (nach H. LAUBMANN [7]).

### Zusammenfassung.

Zum Unterschied von der Mineralparagenese im Serpentinitt treten die Mineralien im Gabbro in drei streng voneinander geschiedenen Paragenesen auf:

1. Granat (Hessonit)—Diopsid—Calcit  
Diopsid—Calcit,
2. Vesuvian—Calcit—Chlorit,
3. Prehnit.

Ausnahmslos können die Mineralien, wie in den Ausführungen über die gesteinsbildenden Mineralien des Gabbro gezeigt wurde, als Gesteinsgemengteile auftreten. In dem an die Kluft angrenzenden Bereich findet eine mehr oder weniger durchgreifende kristalloblastische Verdrängung durch das betreffende Kluftmineral statt, vor allem bei Prehnit, Granat und Vesuvian, während sich die Bildung des Diopsids im Gestein mehr auf die Grenzbereiche zwischen Serpentinitt und Gabbro beschränkt. Übergänge zwischen Gesteins- und Kluftmineral vermitteln Aderbildungen der betreffenden Mineralien, zu denen solche von Zoisitmineralien und Albit kommen, die jedoch auf offenen Klüften nicht angetroffen werden, obwohl ein grundsätzlicher Unterschied in den Bildungsbedingungen nicht anzunehmen ist. Das Fehlen des Albits auf Klüften erklärt der Verfasser damit, daß in dem Gesteinsbereich im Ostbruch, in dem Albit in wesentlichen Mengen auftritt, die Durchbewegung in hohem Niveau eine Bildung offener Hohlräume nicht begünstigte.

Bezüglich des Chemismus der kluftbildenden Mineralien im Gabbro kann auf S. 642 hingewiesen werden, da die Entstehung der Mineralien in Gestein

und Klufträumen für Chlorit und die meisten Ca-Al-Silikate auf dieselbe stoffliche Mobilisierung der jüngsten epizonalen Metamorphose zurückzuführen ist.

Für den Diopsid scheint die Kluftmineralbildung eine zweite Bildungsphase zu bedeuten, im Vergleich mit der bestimmt älteren Entstehung am Kontakt zwischen Serpentin und Gabbro und in den Adern im Serpentin.

### 3. Vergleich der Wurlitzer Mineralagerstätte mit alpinen Mineralklüften.

P. NIGGLI und J. KÖNIGSBERGER [9] weisen den an ultrabasische und basische Gesteine gebundenen Mineralparagenesen innerhalb der Kluftlagerstätten von alpinem Typus eine Sonderstellung zu. Bei Übereinstimmung von Kluft- und Gesteinsmineralien können in den Alpen neben typischen Zerrkluftmineralien drusenartige Bildungen auftreten, die Übergänge zu porphyroblastischen Mineralaggregaten darstellen, für die etwas andere Lokalisierungsursachen gelten, wobei unter anderem der Gesteinscharakter (basische bis ultrabasische Gesteine und deren Kontakte mit starken Gesteinsdifferenzen) wesentlich ist. Zumeist findet man jedoch, daß die eine Umkristallisation begünstigende Gesteinszerklüftung ähnliche Regionen bevorzugt, wie sie für die eigentlichen Kluftlagerstätten kennzeichnend sind. Der Zeitpunkt derartiger Hohlraumfüllungen in Ruschelzonen und durchkneteten Gesteinsbereichen fällt mit allen Einzelheiten — Aufreißen der Hohlräume, metamorphe Umwandlungsvorgänge im Nebengestein — mit der Entstehung der typischen Kluftmineralagerstätten zusammen, so daß ein Vergleich durchaus gerechtfertigt ist und eine Einreihung — wenn auch mehr anhangsweise — durchgeführt werden kann.

Die an basische und ultrabasische Gesteine gebundene Mineralvergesellschaftung (Paragenese 6 in Bd. II [9]) weist in ihrem Bestand große Ähnlichkeit mit den Wurlitzer Mineralien auf:

A. Adular, Quarz, Titanit, Calcit, Chlorit, Albit.

B. Albit, Prehnit, Epidot, Calcit, Titanit, untergeordnet Magnetit.

(In Wurlitz vorkommende Mineralien sind durch Schrägdruck hervorgehoben.) Epidot ist durch die eisenarmen Glieder der Zoisitgruppe, die allerdings nur gesteinsbildend vorkommen, vertreten. Es ist für Wurlitz auffallend, daß Fe<sup>++</sup> in die meisten sekundären Silikate nur in unwesentlichen Mengen aufgenommen wird; Prehnit, teilweise Granat und Titanit kommen in farblosen Varietäten vor, auch im Diopsid tritt das Eisen in entmischter, als Erz eingelagerter Form auf.

Eine weitere Ähnlichkeit besteht für Wurlitz mit den alpinen Paragenesen der Gruppe 5, die die Mineralien an Kontakten mit Kalksilikatgesteinen umfaßt. Diese Parallele wurde schon auf S. 638 betont, obwohl in Wurlitz die für Kalkkontakte typischen Silikate auf metamorphe Umwandlung reiner Erstarrungsgesteine zurückgehen. In alpinen Klüften dieses Typus treten auf:

Hessonit (seltener Topazolith), Diopsid, Vesuvian, Pennin, ferner Epidot und Klinozoisit, diopsidischer Amiant, untergeordnet Titanit, Chlorit, Quarz, Adular und Magnetit.

Ein wenn auch nicht grundsätzlicher Unterschied besteht in der Ausbildung der Wurlitzer Mineralien in relativ viel kleineren Kristallen, mit alpinen Mineralklüften verglichen, da zudem auch die Hohlraumbildung in Wurlitz nur in beschränktem Maß erfolgt ist.

# D. Zusammenfassende Darstellung der Genese des Gesteins- und Mineralbestandes in Zusammenhang mit tektonischen Vorgängen.

## 1. Der primäre Gesteinsbestand.

Nach einer Rekonstruktion des Ausgangsmaterials der einzelnen Gesteine kann folgende Serie angegeben werden:

Metamorph vorliegend als	Primärgestein
Serpentinit (S. 630) . . . . .	Peridotit (Dunit)
Diallag- (Bastit-)Serpentinit. . . . .	Wehrilit (S. 646)
{Serpentin-)Diallagit (S. 646) . . . . .	Diallagit
„Sassurit“-Gabbro (Wurlitzit) . . . . .	Gabbro (S. 638)
Zoisitfels (S. 639 und 645) . . . . .	Plagioklasit

Die Beobachtungen im Gelände und am Schliffmaterial zeigen eine ungleichmäßige und vielfach schlierige Verteilung der gabbroiden, in melanokrate bis leukokrate Typen differenzierten Gesteine innerhalb des Ultramafits. Wenn auch aus dem heutigen Verband die Art der ursprünglichen Lagerung nicht mehr deutlich in Erscheinung tritt, besitzt eine von vornherein unregelmäßige Einlagerung der gabbroiden Differentiate mit wechselnder Mächtigkeit am meisten Wahrscheinlichkeit.

Die poikilitische Textur zwischen Diallag und primär vorliegendem Olivin ist mit der Einschließung zuerst ausgeschiedener Olivine durch die in normaler Kristallisationsfolge danach sich bildenden Diallage zu deuten. Aus dem Fehlen wesentlicher Unterschiede zwischen den Diallagen der verschiedenen Gesteinstypen ergibt sich eine einheitliche Bildungsphase der Diallage (S. 639 und Abb. 40 auf S. 677). Die idiomorph umgrenzten „Plagioklas“-einschlüsse zeigen ferner, daß es bereits während der Diallagkristallisation zur Ausscheidung von Plagioklas gekommen ist, die von dem weiterwachsenden Diallag eingeschlossen wurden. Eine Synthese dieser angegebenen Punkte zu einer Darstellung des Zusammenhangs zwischen Ultramafit und gabbroiden Gesteinen läßt den Schluß zu, daß sich der Wurlitzer Gesteinskomplex durch Differenzierung aus einem basischen bis ultrabasischen magmatischen Material in einheitlichem Gang gebildet hat. Zwischen den zuerst ausgeschiedenen peridotitischen Gesteinsteilen, die mengenmäßig überwogen haben, kam es zur Erstarrung mehr oder weniger großer, in sich wieder weitgehend differenzierter Magmenreste, teilweise unter Resorption erstausgeschiedenen Olivins, die zur Bildung von Diallagit über Gabbro bis zu einem Plagioklasit führte.

O. H. ERDMANNSDÖRFFER [25] deutet gabbroide Einlagerungen in ultrabasischen Gesteinen des Harzes mit dem Eindringen eines Gabbromagmas, dessen Verfestigung noch nicht beendet war, in die bereits verfestigten Ultramafite, deren Klüfte sich nach ihrer Entstehung mit dem Gabbroschmelzfluß füllen konnten. Ultramafit und Gabbro werden dabei in engsten genetischen Zusammenhang gebracht. Es müßte danach die Differenzierung in Ultramafit und gabbroides Magma außerhalb des betrachteten Gesteinskomplexes gelegt werden, bei einer zeitlichen Differenz der Erstarrung. In Wurlitz sind die aufs engste miteinander verbundenen Übergangstypen beider Gesteine zwangloser durch eine Differenzierung in situ zu erklären. Es soll jedoch nicht in Abrede gestellt werden, daß auch in Wurlitz Bewegungen noch nicht verfestigter

Magmenteile innerhalb des verfestigten Gesteinsbereiches stattgefunden haben können. Wieweit dabei tektonische Vorgänge eine Rolle gespielt haben, kann nicht mehr entschieden werden, da ihre Spuren später verwischt werden mußten. Die in den olivinreichen Gesteinen festgestellte parallele Kataklaste, die auch die Diagenese verbogen und zerbrochen hat und die an der westlichen Wölbung zur Bildung der schiefrig-lentikularen Olivinegesteine führte, kann einer derartigen Durchbewegung unter Protoklaste zuzuordnen sein, kann aber auch nach der endgültigen Verfestigung tektonisch hervorgerufen worden sein, was der Verfasser für wahrscheinlicher hält.

## 2. Die weitere tektonisch-metamorphe Gesteinsumformung.

Die olivinreichen Gesteine erfuhren eine durchgreifende Serpentinisierung, bei welcher unter Abzeichnung der mehr oder weniger ausgeprägten Parallelkataklaste der Olivinverbände Maschenserpentin gebildet wurde. Gleichzeitig wurden die Diagenese zumindest teilweise in bastitartige Aggregate umgewandelt. Diese Umwandlung unter Aufnahme einer beträchtlichen Wassermenge ist sicher nicht ohne einen analogen Vorgang in den vom Ultramafit eingeschlossenen gabbroiden Gesteinen verlaufen, der nach Ansicht des Verfassers in der Saussuritisierung unter Bildung der Zoisitminerale zu sehen ist.

Die Serpentinisierung II, eine unter partieller Verdrängung des Maschenserpentins vor sich gehende Antigoritisierung, ist nach F. ANGEL [10] ein Anzeichen für tektonische Streßbeanspruchung, die auf eine epizonale Regionalmetamorphose unter differentieller Durchbewegung und Umkristallisation (Grünschieferfazies) zurückzuführen ist. Die Umkristallisation muß sich auch auf den Gabbro ausgedehnt haben; ihr ist der völlige Ersatz der ursprünglichen Plagioklaste durch die Zoisitminerale zuzuschreiben.

Eine erneute Bewegungsphase wurde durch eine Dehnungsbeanspruchung und damit zusammenhängende Chrysotiladerbildung eingeleitet. Wie aus der Durchsicherung des Serpentinitskomplexes und der Schalenbildung in den oberen Teilen zu schließen ist, erfolgte diese Durchbewegung unter starker ruptueller Gesteinsumformung in geringer Erdtiefe ohne große Gesteinsüberdeckung. Verschiedene Phasen lassen sich unterscheiden, denen neben der Chrysotilbildung und der Schalenbildung auch das Aufreißen der großen Kluftsysteme im Westbruch mit seiner Mylonitisierung der angrenzenden Gesteinszonen und die Bildung der schiefrig-flasrigen Gesteine in der Grenzregion Serpentin-Gabbro zuzuschreiben ist. Gleichzeitig mit dem Eindringen des „Gangmaterials“ in die große Kluft im Westbruch erfolgten die metasomatischen Umwandlungen im Serpentin (Tremolitisierung) und Gabbro (Chloritisierung), begünstigt durch die Hand in Hand gehende tektonische Gesteinsumformung, die teilweise die entstandenen Gesteine verschieferte (Chloritschiefer der Gabbrogrenzgebiete).

Im Ostbruch kann man die Verflaserung und Mylonitisierung der dortigen Gabbrogebiete, verbunden mit metamorpher Umwandlung, in diese Phase stellen, wobei die Albitisierung, mit der Hauptphase beginnend, die Gesteinsumformung überdauert hat und in die Phase der Kluftmineralbildung überleitet.

In das Ausklingen der tektonischen Hauptphase kann das Aufreißen der kleinen Hohlräume und Klüfte gestellt werden, die sich posttektonisch dann

mit Mineralien füllten. Die Kluftmineralbildung, vor allem in den gabbroiden Gesteinen, ist mit der porphyroblastischen Gesteinsmineralbildung von Granat und Vesuvian gleichzustellen, die unter rein statischen Bedingungen erfolgt sein muß und mit der Bildung der Kalksilikatfelse verglichen werden kann. Nach einer mündlichen Mitteilung sieht H. EBERT die Ursache für diese statische Umkristallisation im Aufdringen des spätvariskischen Fichtelgebirgsgranits, der in den äußeren Zonen seines Kontakthofes unter hydrothermalen Bedingungen eine erneute Stoffmobilisierung bewirkte: Die Kristalloblastese des Granats und Vesuvians im Gestein und zusammen mit den anderen Mineralien auf den Klüften des Serpentin-Gabbromassivs<sup>1</sup>.

Aus der tektonischen Verformung der Kontaktbereiche des „Ganges“ im Westbruch, auch der Tremolitadern innerhalb der Serpentine ist zu schließen, daß nach dem Aufreißen der Hauptverwerfungen und nach den metamorphen Umwandlungen in Serpentin und Gabbro noch Bewegungen stattgefunden haben, denen die jüngere Antigoritisierung zugeschrieben wird. Es ist dieselbe Bewegungsphase, die zum Aufreißen der kleinen Kluflhöhlräume geführt hat. Nach der Kluftmineralbildung in diesen Hohlräumen, die im letzten Abschnitt genannt wurde, erfolgten nur mehr unbedeutende Bruchbewegungen, die die Kluftmineralien nur vereinzelt betroffen haben. Dieser letzten tektonischen Phase ist auch eine letzte Lösungsdurchtränkung zuzuordnen, die teilweise die erstgebildeten Mineralien umwandelte (Verdrängung von Calcit durch Quarz, Talkbildung).

Dem Gesamtkomplex der Münchberger Gneismasse, deren Gesteine der Katazone angehören, steht die Grünschieferzone mit epizonaler Verformung in scharfem Gegensatz gegenüber. Aus seltenen am Nordrand zutage tretenden Grünschieferresten schließt A. WURM [26] darauf, daß die Grünschieferzone von der zentralen Gneismasse in großangelegter Überschiebung überfahren wurde. Auch am Südost- und Südwestrand taucht die Grünschieferzone unter die Gneismasse ein; die Grenze der Grünschieferzone gegen das im Südosten anschließende Paläozoikum wird nach den Arbeiten von F. DEUBEL [6] ebenfalls von einer Überschiebungsfläche gebildet, in Übereinstimmung damit steht der ausgeprägte Schuppenbau des Paläozoikums. Diese Tatsachen befürworten die von F. E. SUESS [26a] angenommene Überschiebungstektonik der Münchberger Gneismasse, innerhalb der die Grünschieferzone als Teildecke zu deuten ist.

Aus dem Vergleich der Gesamttektonik ergibt sich für den Gesteinskomplex von Wurlitz, daß die (frühvaristische) regionale Metamorphose, die z. B. die erste Antigoritisierung hervorgerufen hat, einer frühen orogenetischen Epoche entsprochen hat. Die Hauptphase der Bewegungsvorgänge (Schalenbildung u. a.) ist der Hauptüberschiebungsphase zuzuordnen.

<sup>1</sup> Ähnliche Zoisit-, Granat- und Vesuvianfelse in serpentinierten Ultramafiten der Karpathen (Lherzolithe) deutet G. MUNTEANU-MURGOCI [25a] als metamorphosierte Gabbroreste. Er erklärt jedoch die Ähnlichkeit derartiger Gesteine mit Kontaktkalksilikatgesteinen damit, daß das ultrabasische Magma kalkreiche Sedimente aufnahm und teilweise zu gabbroiden Magmentteilen assimilierte, die sich dann innerhalb und nach den Ultramafiten zu Gabbro verfestigten und später metamorph zu Granat-Vesuvianfels umwandelten. Der Verfasser möchte aber auch diese Bildungen nach den Ergebnissen vorliegender Arbeit als metamorphe echte Differentiate eines ursprünglich einheitlichen Magmas ansehen.

Aus den vorliegenden Untersuchungen des Serpentin-Gabbro-Massivs von Wurlitz ergeben sich einzelne Teilphasen der Bewegungsvorgänge, die in folgender Tabelle 4 noch einmal herausgestellt werden sollen.

Tabelle 4. Die Genese des Gesteinsbestandes in Zusammenhang mit tektonischen Vorgängen.

	Ultrabasisch	Basisch
Primärgesteine Dunit—Wehrilit—Diallagit—Gabbro—Plagioklasit		
Erste Umformung	Kataklase der Olivine Schieferserpentine der westlichen Wajaleite	und der Diallage
Erste Metamorphose	Serpentinisierung I (Maschenserpentin)	Saussuritisierung (Zoisit)
	Diopsidbildung am Kontakt (?)	↓
Regionalmetamorphose	Serpentinisierung II (Antigorit I)	
Tektonische und metamorphe Hauptphase (Überschiebung)	Chrysotiladerbildung, Schalenbildung, Großverwerfungen, Breccienserpentin	
	Eindringen des Gangmaterials	
	Tremolitisierung	Chloritisierung
Schlußphase	Serpentinisierung III (Antigorit II)	Verschiebung und Verflase- rung der gabbroiden Grenz- bereiche und der Gabbroge- steine im Ostbruch
	Aufreißen der Klufthohlräume	
Letzte Metamorphose (statisch)		Vesuvian- und Granatbildung Kluftmineralbildung
Letzte Störungen	Jüngere Brüche in den Mineralklüften, Metasomatische Verdrängung durch $\text{SiO}_2$	

## II. Der Gehalt akzessorischer Elemente in Wurlitzer Gesteinen und Mineralien und ihr Verhalten bei Umwandlungsvorgängen.

(Beitrag zur Geochemie von Ni, Co, Cr, Mn, Sc, V und Ti.)

### A. Spektralanalytische Methodik.

**Apparatur.** In Anlehnung an die Glimmschichtmethode nach R. MANNKOPFF und CL. PETERS [27] wurde die Bogenanregung zwischen Kohlelektroden verwendet; als Stromquelle diente der technische Wechselstrom des Lichtnetzes, der nach einer Arbeit des Verfassers [28] für die quantitative Spektralanalyse geeignet ist.

Die Spektralaufnahmen wurden mit einem serienmäßigen Qu 24 von C. Zeiß durchgeführt. Ein allseitig leicht bewegliches Bogenstativ nahm die beiden Elektroden auf, deren untere in einer Bohrung die Substanz enthielt.

Außendurchmesser der Elektrode 3 mm, Bohrung  $\varnothing$  1,3 mm, Tiefe 3,5 mm.

Der Bogen wurde durch einen Quarzkollimator ( $f = 80$  mm) in zweifacher Vergrößerung auf eine Zwischenblende abgebildet und zugleich in der optischen Achse justiert. Die Zwischenblende (0,8 mm Höhe) schirmte das Licht der glühenden Elektroden ab, so daß nur der mittlere Teil des 2,5 mm langen Bogens auf den Spektrographenspalt fiel. Vor dem Spalt bildete ein weiterer Quarzkollimator ( $f = 200$  mm) den Bogen im Prisma des Spektrographen ab, eine Justiervorrichtung am Spaltkopf gestattete, die Elektroden genau in ihrer Stellung festzulegen und immer den gleichen Bogenausschnitt zur Aufnahme zu erhalten.

Als Aufnahmematerial diente die *Perutz*-Reproduktionsplatte hart. Die belichtete Platte wurde 4 Min. in einem Metol-Hydrochinon-Entwickler entwickelt, der zu jeder Platte neu angesetzt wurde.

Die Kohleelektroden wurden aus Homogenkohlen höchster Reinheit (*Ruhrstrat*) und aus Kohlen des Mineralogischen Instituts Göttingen durch Abdrehen und Bohren hergerichtet. Bei einem Außendurchmesser von 3 mm erfolgte der Abbrand der Kohle gleichzeitig mit der Verdampfung der Analysensubstanz. Bei einer Abbrandgeschwindigkeit von etwa 2 mm je Minute wurde in 2 Min. die gesamte Analysensubstanz verdampft und auf ein Spektrum aufgenommen. Zur Gegenelektrode wurde die Kohle nur an dem unteren Ende plangeschliffen.

*Vorbereitung der Analysensubstanz.* Von den Gesteinen wurde eine größere Durchschnittsprobe zerkleinert und gepulvert. Die nebenhergehende petrographische Untersuchung gab über die quantitative und qualitative Zusammensetzung Aufschluß. Bei der Analyse von Gesteinsgemengteilen und Mineralien wurde das Material zerkleinert und unter dem Lupenmikroskop sorgfältig ausgelesen. Nach den Erfahrungen des Verfassers konnte nur in wenigen Fällen (Kluftmineralien) ein absolut reines Analysenmaterial erhalten werden, in vielen Fällen liegen Verunreinigungen vor, die sich auch durch weitgehende Verfeinerung der Reinigungsmethoden nur unvollkommen entfernen lassen. In manchen Fällen wurde der Erzanteil magnetisch abgetrennt; der feine Erzschiefer, der bei der Serpentinisierung entlang der ursprünglichen Korngrenzen des Olivins entsteht, kann jedoch auch hierdurch nicht vollständig aus dem Analysengut entfernt werden. Im Zusammenhang mit der mikroskopischen Prüfung im Lupen- und Polarisationsmikroskop ergeben die Analysen jedoch ein ausreichend genaues Bild des Gesteins- und Mineralgehaltes an akzessorischen Elementen.

Die Analysensubstanz wurde bei etwa 800° C in einem elektrischen Glühofen entwässert, da das in vielen Fällen wasserhaltige Material (Chlorit, Serpentin, Zoisit u. a.) bei der hohen Bogentemperatur leicht versprüht und zu Verlusten Anlaß gibt. Von dem geglühten Analysengut wurde 30–50 mg auf der Torsionswaage abgewogen und mit der gleichen Menge Spektralkohlepulver vermischt.

*Testmischungen.* Als Grundsubstanz für die Testmischungen wurden Oxydgemische der betreffenden Elemente hergestellt und 24 Stunden lang im elektrischen Ofen getempert. In vorliegender Untersuchung handelt es sich um Silikate wechselnder chemischer Zusammensetzung, denen die Grundsubstanz der Testmischungen nicht immer gleichgemacht werden konnte. Die chemische

Zusammensetzung der verschiedenen Mineralien und Gesteine liegt innerhalb folgender Grenzen:

SiO <sub>2</sub> :	30% (Chlorit)	63,5% (Talk)
MgO:	0 (Granat, Prehnit u. a.)	45% (Serpentin)
CaO:	0 (Serpentin, Talk u. a.)	35% (Vesuvian)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0 (Serpentin, Talk u. a.)	34% (Zoisit)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :	0 (Prehnit u. a.)	30% (Topazolith)

Um den Einfluß verschiedener chemischer Zusammensetzung der Grundsubstanz auf die Linienintensität akzessorischer Elemente festzustellen, wurde in der ersten Versuchsreihe zunächst der Einfluß des Eisengehalts (Testelemente Ni und V mit je 0,01% Oxydgehalt) untersucht. Die Intensität der Analysenlinien erfuhr innerhalb der Grenzen von 0–30% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> keine Änderung. In einer zweiten Reihe wurde der Einfluß von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–CaO geprüft, bei gleichem Gehalt an SiO<sub>2</sub> (50%) und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (5%). Die einzelnen Mischungen hatten folgende Zusammensetzung:

	1	2	3	4	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	30	10	0	0	0%
MgO . . . . .	15	35	45	35	15%
CaO . . . . .	0	0	0	10	30%

Für MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte innerhalb der angegebenen Grenzen bei visueller Auswertung kein Einfluß auf die Linienintensität der beiden Spurenelemente und des Gesamtspektrums der Aufnahmen festgestellt werden. Bei der letzten Versuchsmischung mit 30% CaO wurde eine deutliche Schwächung des gesamten Spektrums beobachtet, die etwa 50% ausmacht. Bei der Analyse verschiedener Ca-Al-Silikate mit über 20% CaO-Gehalt wurden daher die Werte der Spurenelemente um einen nach dem CaO-Gehalt geschätzten Betrag erhöht.

Die Ausgangsstoffe für die Grundmischungen waren:

SiO<sub>2</sub>: Reinsten Bergkristall, ausgesuchte Stücke.

MgO: p. a. Merck.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: p. a. Kahlbaum (Urtitersubstanz, nur Spuren von Cr).

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Kahlbaum für wissenschaftliche Zwecke.

CaO: Aus CaCl<sub>2</sub> (p. a. Kahlbaum) als Oxalat gefällt und gegläht.

Tabelle 5. Grundmischungen.

	I	II	III	IV	V
SiO <sub>2</sub> . . . . .	48	50	63,52	65,5	50
MgO . . . . .	40	40	31,72	33	10
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	10	10	0	1,5	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	2	0	0	0	20
CaO . . . . .	0	0	0	0	15

I: Serpentin.

II: Serpentin, Al-frei } wasserfrei berechnet.

III: Talk, nach theoretischer Zusammensetzung, Rest als H<sub>2</sub>O.

IV: Talk, eisenhaltig.

V: Gabbro, vereinfachte Zusammensetzung.

Zu den Testmischungen wurden die Oxyde der Spurenelemente in bekannten Gehalten zugegeben. Zur Bestimmung von  $\text{Na}_2\text{O}$  wurde der einem Gabbro entsprechenden Grundmischung (V) reiner Albit beigemischt. Die Abstufungen betrugen 1:3:10, in manchen Fällen (Eisengehalt) 1:2:5:10. Aus den Grundmischungen wurden für die akzessorischen Elemente folgende Testreihen angefertigt:

In I:  $\text{NiO/CoO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

In II:  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (im Verhältnis 10:1).

In III:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

In IV:  $\text{NiO/CoO}$  (10:1).

In V:  $\text{Na}_2\text{O}$ .

(Das in zwei Fällen angegebene Verhältnis 10:1 eines Paares entspricht annähernd dem Verhältnis in den betreffenden Gesteinen.)



Abb. 37. Spektralbereich der Analysenlinie des Scandiums bei 3613,84 ÅE.

**Auswertung.** Zur raschen Identifizierung der Analysenlinien der zahlreichen zu bestimmenden Elemente fertigte der Verfasser Tabellen an, bei welchen für jedes Element der in der Nähe der Analysenlinie liegende Bereich des Eisenspektrums vergrößert gezeichnet wurde, wie für Sc in Abb. 37 gezeigt wird. Bei den Gehaltsbestimmungen wurde auf die Genauigkeit der photometrischen Analyse verzichtet und ein visueller Vergleich mit den Linien der Testreihen durchgeführt. Die Fehler der halbquantitativen Bestimmung, die grundsätzlich auf das von DE GRAMONT, HARTLEY u. a. aus-

gebildete Verfahren der Zählung der letzten Linien zurückgeführt werden kann, wurden dadurch vermieden, daß gleiche Aufnahmebedingungen vorlagen. Die mit der Methode innerhalb von 2 Jahren (Wiederholung von Kontrollaufnahmen) gemachten Erfahrungen erwiesen die Brauchbarkeit. Der Fehler wird auf +50/−30% des Gehaltes geschätzt.

Die bei linienarmen Elementen auftretende Schwierigkeit, mit wenigen Linien größere Konzentrationsintervalle beherrschen zu müssen, wurde durch die Verwendung eines dreistufigen Platinfilters vor dem Spalt vermieden (Zubehör zum Qu 24, Durchlässigkeitsstufen 4, 20 und 100% des auffallenden Lichts) und damit erreicht, daß die für die visuelle Bestimmung günstigste Linienintensität, die im unteren Teil der Schwärzungskurve liegt, in drei Stufen auftritt, die einem Konzentrationsbereich von 2 Zehnerpotenzen entsprechen.

Die für die einzelnen Elemente verwendeten Nachweislinien und die Nachweisbarkeitsgrenze sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Die angegebenen Nachweisbarkeitsgrenzen werden zwar vielfach in anderen Arbeiten unterboten, der Verfasser hielt sie jedoch zur Lösung der angestrebten geochemischen Probleme für ausreichend. Für die Erdalkalien wurde eine grobe Gehaltsschätzung durchgeführt, um einen Aufschluß der chemischen

Tabelle 6.

Element	Nachweisbarkeitsgrenze	Analysenlinien (nach Stärke geordnet)
Fe	0,1	3059,00, Triplett bei 3100, 3083,74
Ni	0,002	3050,83, 3054,32, 3064,63
Co	0,002	3453,50, 3449,30
Cr	0,001	4254,34, 3053,88
Mn	0,002	2801,08, 2949,21, 2933,06
Sc	0,001	3613,84
V	0,001	3184,00, 3185,40
Ti	0,001	3349,02, 3243,52, 3236,57, 3261,59
Ca	0,01	3179,34, 3158,88/4355,10, 4318,65
Mg	0,1	2779,83/4351,90
Al	0,001	3082,16, 2575,09, 2575,39, 3050,07
Na	0,1	3302,94, 3302,34

Zusammensetzung zu erhalten. Außerdem wurde noch eine Gehaltsbestimmung für Cu durchgeführt, dessen geringen Gehalte jedoch ohne geochemische Bedeutung sind.  $K_2O$  konnte bis zu einem Gehalt von 0,5 % nicht nachgewiesen werden.

## B. Ergebnisse der spektralanalytischen Bestimmungen.

### 1. Serpentin.

In den über den ganzen Bereich des Aufschlusses an der Wojaleite verteilten Serpentinanalysen lassen sich für die akzessorischen Elemente folgende Gehalte feststellen (Tabelle 7a).

Tabelle 7a. Serpentine.

	NiO	CoO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
Ø	0,23	0,02	0,2	0,053	0,001	0,003	0,01
Zwischen	0,2—0,25	0,01—0,025	0,03—1,0	0,02—0,08	0—0,004	0—0,005	0—0,05

Die Werte von *Nickel und Kobalt* stehen mit den von J. H. L. VOGT [29], K. N. EGOROVA [30] u. a. angegebenen Gehalten in voller Übereinstimmung, ebenso das durchschnittliche Verhältnis Ni:Co mit 12:1 (V. M. GOLDSCHMIDT [31]). Der *Chrom*gehalt ist im wesentlichen an den primären Erzanteil des Gesteins gebunden und infolge der unregelmäßigen Verteilung des Chromits im Serpentin großen Schwankungen unterworfen. Die übrigen Elemente *Scandium*, *Vanadium* und *Titan*, zum Teil auch das *Mangan* zeigen eine geringfügige Abhängigkeit von Chromgehalt, da auch sie im Primärerz gebunden sind, sie treten jedoch auch im sekundären Erzschleier auf, der bei der Serpentinisierung des Olivins und des Diallags gebildet wird; ein höherer Sc-Gehalt tritt vor allem bei Bastitserpentin auf. Ni, Co und Mn liegen bereits im Olivin, allgemein in hier in Betracht kommenden primären Magnesiumsilikaten in Vertretung des Mg isomorph in silikatischer Bindung vor, auch das Fe gehört in diese Gruppe. Maßgebend ist hierfür der ähnliche bis übereinstimmende Ionenradius der *zweiwertigen* Elemente:

$$Mg = 0,78, Fe = 0,83, Ni = 0,78, Co = 0,82, Mn = 0,91 \text{ AE.}$$

Die Unterschiede vom Ionenradius des Mg machen sich bei Umlagerungen zu Antigorit, mehr noch bei Faserserpentin und Schalenserpentin insofern geltend,

Tabelle 7b. *Umgewandelte Serpentinite.*

Nr.	Probe	FeO	MnO	NiO	CoO	Ni:Co
138 a	Maschenserpentin . . .	10	0,05	0,25	0,02	12:1
138 b	Schalenserpentin . . .	2	0,03	0,2	0,01	20:1
163	Schalenserpentin . . .	2	0,005	0,1	0,001	100:1
164	Schalenserpentin . . .	1	0,005	0,1	0	> 100:1
189 c	Antigoritserpentin . . .	2	0,03	0,2	0,005	40:1
187 a	Antigoritserpentin . . .	8	0,05	0,3	0,01	30:1
187 b	Schalenserpentin . . .	1	0,03	0,1	0,003	33:1
157 a	Antigoritserpentin . . .	8	0,03	0,3	0,01	30:1
157 b	Serpentin, gebändert . . .	4	0,02	0,1	0,003	33:1
184 a	Serpentin (antig.) . . .	6	0,05	0,3	0,01	30:1
184 b	Serpentin, dicht . . .	2	0,02	0,2	0,005	40:1

als Fe, Co und Mn stärker als das Ni abnehmen, was auch in einer Änderung des Ni:Co-Verhältnisses zum Ausdruck kommt (Tabelle 7b), ferner in der graphischen Darstellung der Abhängigkeit des CoO-Gehalts vom MnO-Gehalt (Abb. 38).

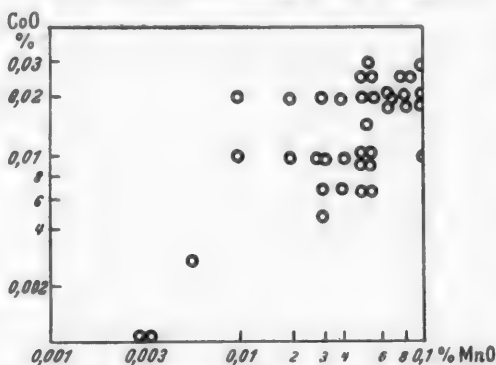


Abb. 38. Abhängigkeit des Gehalts an MnO und CoO in den Serpentiniten von Wurlitz.

Beschreibung der Proben zu Tabelle 7b:

138 b, 163, 164 und 187 b: Schalenserpentin nach S. 635.

189 c Antigorit mit aus Lamellen aufgebauten Paketen (S. 633).

157 b und 184 b Serpentin, dicht opalartig (S. 636).

Anmerkung zu den Tabellen. Die „Nr.“ der Proben bezeichnet das

Handstück nach dem Arbeitsprotokoll des Verfassers, die beigefügten kleinen Buchstaben die verschiedenen Proben aus einem Handstück (Gesteinsproben, einzelne Gesteinsminerale oder Minerale einer Paragenese). Unter „Probe“ erfolgt eine kurze Bezeichnung; nach jeder Tabelle wird eine kurze Beschreibung und Hinweis auf die Seitenzahl des petrographischen Teils I gegeben.

Der Eisengehalt im Serpentin schwankt zwischen 6 und 10% FeO; er setzt sich aus dem primären Erzgehalt, dem sekundären Magnetitschleier und dem im Serpentin gebundenen FeO zusammen. Aus den Analysenergebnissen für umgelagerte, nahezu erzfreie Serpentinarten beträgt der Eisengehalt 1–2% FeO. Auf die Entfernung des Erzscheiters bei Umlagerungen der Serpentinite wurde bereits hingewiesen.

## 2. Serpentinindiallagit.

Die sich von einem wehrlitischen Primärgestein ableitenden diallaghaltigen Serpentinite und Serpentinindiallagite bilden nach ihrer genetischen Stellung einen Übergang zwischen den ultrabasischen und gabbroiden Gesteinen.

Beschreibung der Proben zu Tabelle 8:

126 und 178 aus demselben Handstück eines schwarzgrünen grobkörnigen Diallagits, zu verschiedenen Zeiten entnommen und analysiert. Diallage liegen in einer Zwischenmasse von Antigorit und sind randlich unter Erzausscheidung

von homoaxer tremolitischer Hornblende umwachsen; teilweise frisch, teilweise bastitisiert und tremolitisiert. Serpentin der Zwischenmasse pleochroitisch, kann sekundär Tremolit verdrängen.

127 gleichmäßig mittelkörniger Diallagit, viel bastitisierte und tremolitisierte Diallage, die Tremolitaggregate wieder von Antigorit verdrängt.

140 Diallagit mit überwiegenden, deformierten Diallagen. (Aus der Nachbarschaft des Vesuvianfels im Westbruch.)

134 Diallagit aus dem in Abb. 24 (S. 651) gezeichneten Profil eines Kontaktbereichs Serpentin-Gabbro. Bastitisierte Diallage in antigoritischer Zwischenmasse.

Tabelle 8. *Serpentindiallagite.*

Nr.	Probe	FeO	NiO	CoO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
126a	Diallag . . . . .	5	0,05	0,005	0,5	0,07	0,01	0,05	0,25
178a	Diallag (2 cm Ø) . . .	6	0,04	0,005	0,5	0,1	0,005	0,02	0,2
178b	Diallag (3—4 mm) . . .	6	0,04	0,005	0,3	0,15	0,003	0,01	0,1
126b	Serpentin (Zwischenmasse)	12	0,23	0,03	0,08	0,05	0	0,02	0,03
178c	Serpentin (Zwischenmasse)	12	0,3	0,03	0,2	0,1	0	0,006	0,02
127	Diallagit Ø . . . . .	5	0,07	0,007	0,2	0,07	0,004	0,03	0,1
127a	Diallag . . . . .	4	0,04	0,005	0,4	0,07	0,01	0,05	0,3
127b	Diallag, teilweise bastitisiert . . . . .	4	0,07	0,006	0,25	0,05	0,004	0,02	0,06
127c	Serpentin (Zwischenmasse)	9	0,1	0,01	0,03	0,05	0	0,03	0,04
140	Diallagit Ø . . . . .	4	0,05	0,01	0,3	0,03	0,005	0,008	0,1
140a	Diallag . . . . .	3	0,02	0,005	0,5	0,05	0,008	0,02	0,3
140b	Serpentin (Zwischenmasse)	5	0,08	0,01	0,04	0,02	0,001	0,004	0,03
134	Diallagit Ø . . . . .	4	0,08	0,003	0,8	0,04	0,007	0,03	0,15

Die in folgender Tabelle 9 angegebenen Diallagite führen neben Serpentin auch Chlorit in der Zwischenmasse, vielfach mit den auf S. 649 beschriebenen Verwachsungserscheinungen. Ihr Auftreten ist an den Grenzbereich Serpentin-Gabbro geknüpft.

Tabelle 9. *Diallagite mit Antigorit-Chlorit als Zwischenmasse.*

Nr.	Probe	FeO	NiO	CoO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
180a	Diallag plattig . . . . .	3	0,03	0,001	0,8	0,1	0,002	0,006	0,2
180b	Diallag prismatisch. . .	2	0,02	0,001	0,3	0,08	0,002	0,006	0,2
180c	Antigorit-Chlorit (Zwischenmasse) . . .	10	0,1	0,004	0,05	0,04	0	0,003	0,02
180d	Antigorit-Chlorit (Linse). . .	10	0,3	0,02	0,3	0,04	0	0,003	0,002
181a	Diallag graugrün . . . . .	8	0,03	0,003	0,3	0,1	0,006	0,03	0,5
181b	Diallag . . . . .	6	0,02	0,003	0,2	0,08	0,003	0,005	0,05
174a	Diallag grau . . . . .	5	0,05	0,005	0,5	0,2	0,01	0,05	0,3
174b	Diallag grau . . . . .	6	0,05	0,005	0,5	0,1	0,01	0,07	0,2
174c	Antigorit-Chlorit (Zwischenmasse) . . .	3	0,2	0,005	0,002	0,04	0	0,003	0,003
182a	Diallagit Ø . . . . .	8	0,1	0,005	0,2	0,05	0,003	0,01	0,05
182b	Serpentin . . . . .	5	0,2	0,005	0,08	0,03	0	0	0

Beschreibung der Proben zu Tabelle 9:

180 und 181 Diallagite mit partiell umgewandelten Diallagen in Zwischenmasse aus Chlorit und Antigorit. Proben entstammen den randlichen Gabbrobereichen der in Abb. 24 (S. 651) gezeigten Gesteinsserie (linksseitig anstehende Gabbroblöcke).

174 Diallagit mit Chlorit-Antigorit-Zwischenmasse, geht unter Zunahme des Antigorits in einen Diallag- (Bastit-) Serpentin über.

182 erreicher Diallagit, von Diopsidadern durchzogen (Handstück der Abb. 20 [S. 649]). Geht in einen partiell antigoritisierten Maschenserpentin (182b) über.

*Ergebnisse aus Tabelle 8 und 9.* In Übereinstimmung mit dem petrographischen Befund zeigt der NiO-Gehalt, daß die Serpentinzwischenmasse der Diallagite analog den Serpentiniten aus Olivin abzuleiten ist. In den reinen Serpentin-diallagiten ist jedoch das Ni:Co-Verhältnis nur 10:1 bis 8:1. Die aus Serpentin (Antigorit) und Chlorit zusammengesetzte Zwischensubstanz weist analoge Verhältniszahlen auf wie die in Tabelle 7b angeführten Werte (umgewandelte Serpentine). Unter 0,2 liegende NiO-Gehalte beruhen darauf, daß an der Zwischenmasse auch Antigorit beteiligt ist, der aus Tremolit und Bastit entstanden ist. Der hohe Eisengehalt der Zwischenmasse der Serpentin-diallagite ist fast ausschließlich auf sekundäre Vererzung während der Serpentinisierung zurückzuführen, was auch der Chromgehalt zeigt, der niedriger als der Serpentin-durchschnitt und wesentlich niedriger als in den Diallagen ist.

In den *Diallagen* liegen in isomorpher Vertretung im engeren (Mn für Mg, Ca oder Fe) und weiteren Sinn (Cr, Sc, V und Ti für Al) primär angereichert vor:

<i>Mangan:</i>	etwa in doppelter Menge	0,05—0,1% MnO,
	Serpentinzwischenmasse	0,02—0,05%.
<i>Chrom:</i>	mindestens in doppelter Menge	0,3—0,5% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,
	Serpentinzwischenmasse	0,002—0,2%.
<i>Scandium:</i>	mindestens in 4facher Menge	0,005—0,01% Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,
	Serpentinzwischenmasse	0—0,001%.
<i>Vanadium:</i>	etwa in doppelter Menge	0,01—0,05% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .
	Serpentinzwischenmasse	0,004—0,02%.
<i>Titan:</i>	mindestens in 3facher Menge	0,1—0,3% TiO <sub>2</sub> .
	Serpentinzwischenmasse	0,02—0,04%.

### 3. Gabbro.

Tabelle 10. Gabbro (*Zoisit*, „*saussurit*“).

Nr.	Probe	FeO	NiO	CoO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
111	Ø . . . . .	5	0,04	0,003	0,02	0,07	0,006	0,01	0,1
111a	Zoisitsaussurit . . . . .	3	0,005	0	0,002	0,05	0,001	0,006	0,02
111b	Diallag . . . . .	5	0,04	0,003	0,06	0,1	0,01	0,02	0,12
111c	Chlorit . . . . .	10	0,1	0,01	0,08	0,06	0,004	0,008	0,12
113	Ø . . . . .	5	0,05	0,005	0,08	0,25	0,006	0,02	0,15
113a	Zoisitsaussurit . . . . .	3	0,01	0	0,001	0,15	0,001	0,01	0,1
113b	Zoisit (Ader). . . . .	2	0	0	0	0,2	0	0,003	0,01
113c	Diallag . . . . .	7	0,05	0,005	0,2	0,25	0,01	0,04	0,2
113d	Chlorit . . . . .	10	0,2	0,02	0,15	0,25	0,001	0,01	0,1
116	Ø . . . . .	3,5	0,03	0,003	0,3	0,08	0,006	0,02	0,07
114	Ø . . . . .	1	0,005	0	0,005	0,05	0	0,003	0,01
114a	Zoisitsaussurit . . . . .	0,8	0	0	0	0,02	0	0,003	0,01
115	Ø . . . . .	1,5	0,02	0	0,1	0,08	0,001	0,002	0,02
115a	Zoisitsaussurit . . . . .	0,8	0,003	0	0,007	0,03	0	0,002	0,01
115b	Diallag . . . . .	4	0,05	0,003	0,5	0,25	0,004	0,004	0,03

## Beschreibung der Proben zu Tabelle 10:

111, 113 und 116 normaler, von C. W. GÜMBEL mit „Wurlitzit“ bezeichneter „Zoisitsaussurit“-Gabbro, mit annähernd gleichen Volumteilen an „Saussurit“ und Diallag (mit Chlorit). Frische Diallage (111b, 113c) neben chloritisierten.

114 und 115 leukokrate Typen, mehr oder weniger reiner Zoisitfels von rötlich-weißer Farbe, teilweise prehnitisiert.

Tabelle 11.

Nr.	Probe	FeO	NiO	CoO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
<i>Gabbro (Granatgabbro).</i>									
112	Ø . . . . .	5	0,1	0,005	0,2	0,07	0,003	0,01	0,1
112a	Granat . . . . .	2,5	0,02	0	0,02	0,08	0,002	0,007	0,15
112b	Diallag . . . . .	3	0,1	0,007	0,4	0,04	0,005	0,01	0,07
112c	Chlorit . . . . .	4	0,2	0,01	0,03	0,03	0,001	0,003	0,03
<i>Gabbro (Vesuviangabbro) und Vesuvianit.</i>									
99	Ø . . . . .	3	0,04	0,002	0,15	0,15	0,003	0,006	0,06
99a	„Saussurit“ weiß . . . . .	3	0,03	0	0,03	0,4	0,002	0,01	0,03
99b	„Saussurit“ gelblich . . . . .	3	0,02	0	0,02	0,15	0,001	0,005	0,02
99c	Diallag . . . . .	4	0,08	0,01	0,3	0,15	0,008	0,02	0,15
99d	Chlorit . . . . .	5	0,12	0,01	0,3	0,15	0,006	0,01	0,03
122	Ø . . . . .	5	0,05	0,005	0,1	0,15	0,006	0,02	0,1
125	Ø . . . . .	2	0,03	0,003	0,08	0,1	0,003	0,006	0,03
125a	Diallag . . . . .	2	0,03	0,003	0,3	0,1	0,008	0,03	0,12
139	Vesuvianit derb . . . . .	3	0,003	0	0	0,02	0	0,002	0,3
151a	Vesuvianit derb . . . . .	2	0,002	0	0	0,02	0	0,003	0,05
152b	Vesuvian krist. . . . .	3	0,002	0	0	0,02	0	0,003	0,05

## Beschreibung der Proben zu Tabelle 11:

112 Granat-Gabbro (S. 640). Frische Diallage grünoliv, oft in smaragdgrüne Chloritaggregate umgewandelt.

99 Gabbro mit etwa 50% Vesuvian (und Granat nach S. 641), mit beginnender Chloritisierung des Vesuvians, Diallage partiell ebenfalls chloritisiert.

122 Vesuvian-Gabbro mit etwa 40% Diallag, 40% Vesuvian und 20% Chlorit. Grundgestein einer Prehnitdruse (Abb 36c).

125 Vesuviangabbro mit etwa 50% Vesuvian und großen Diallagen. Chlorit untergeordnet zwischen Diallag und Vesuvian.

139 und 151 derber Vesuvianfels aus dem Westbruch, mit teilweise idiomorph gewachsenen Kristallen (152b).

*Ergebnisse aus Tabelle 10 und 11.* Die Durchschnittswerte der Gabbros zeigen, daß für manche Elemente auch bei annähernd gleicher mineralischer Zusammensetzung Schwankungen vorliegen, die unabhängig von der Mögl. chkeit des isomorphen Einbaus entweder auf primäre Gesteinsunterschiede zurückzuführen sind, wie für Titan und besonders Chrom, oder aber durch sekundäre Stoffwanderungen verursacht werden können, wie bei Titan und Mangan. Ursprünglich ist das Titan im wesentlichen im Diallag gebunden. Bei sekundären Stoffverschiebungen in Verbindung mit metamorphen Umwandlungsvorgängen kann das Titan in neugebildeten Mineralien angereichert werden, wie vielfach im Hessonit, oder kommt zu einer Anreicherung als Titanit im Gestein und auf Klüften, auch in nahezu diallagfreien leukokraten Gabbroabkömmlingen (Tabelle 13, Probe 104 und 105). Der Mangangehalt liegt zwischen 0,05 und

0,15% MnO; sekundäre Anreicherungen im Gabbro bis zu 0,25% MnO machen sich bereits äußerlich in einer deutlichen Rosafärbung aller Gesteinsminerale bemerkbar (Beobachtung auch von H. LAUBMANN [7] von rosa Zoisitmineralien).

Zwischen den einzelnen Gabbromineralien verteilen sich die akzessorischen Elemente, wie zu erwarten, nach den Gesetzmäßigkeiten isomorpher Vertretbarkeit (Tabelle 10/11a); daraus ergeben sich die Durchschnittswerte für das Gestein und die Unterschiede zwischen normalem Gabbro (Wurlitzit) und leukokraten Typen, in Übereinstimmung mit der mineralischen Gesteinszusammensetzung.

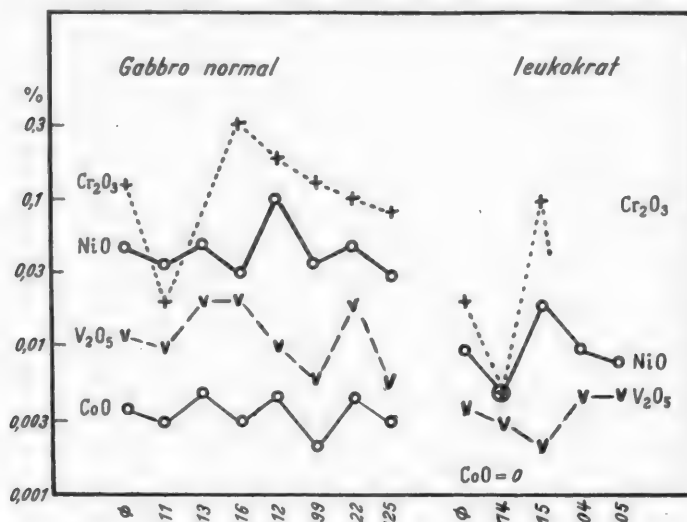


Abb. 39. Die Gehalte von NiO, CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in Durchschnittsproben von normalem und leukokraten Gabbro.

Für die Elemente Ni, Co, Cr und V sind die Werte in den Gabbrodurchschnittsproben in Abb. 39 graphisch zusammengefaßt.

Nickel, Kobalt, Eisen und Mangan können als zweiwertige Elemente mit ähnlichem Ionenradius (S. 671) vorwiegend in den femischen Mineralien das

Tabelle 10/11a.

	NiO	CoO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
Diallag . . .	0,03 bis 0,1	0,003 bis 0,01	0,06 bis 0,5	0,1 bis 0,25	0,004 bis 0,01	0,004 bis 0,03	0,03 bis 0,2
Chlorit . . .	0,1–0,2	0,01 bis 0,02	0,03 bis 0,3	0,03 bis 0,25	0,001 bis 0,006	0,003 bis 0,01	0,03 bis 0,12
„Saussurit“ .	0–0,03	0	0–0,03	0,02 bis 0,4	0 bis 0,002	0,002 bis 0,01	0,01 bis 0,15
Gabbro Ø . .	0,05	0,004	0,13	0,12	0,005	0,013	0,09
zwischen .	0,03 bis 0,1	0,002 bis 0,005	0,02 bis 0,3	0,07 bis 0,25	0,003 bis 0,006	0,006 bis 0,02	0,03 bis 0,15
Leukokrat Ø	0,01	0	(0,02)	0,11	0	0,004	(0,23)
zwischen .	0,005 bis 0,02		0–0,1	0,05 bis 0,15		0,002 bis 0,005	0,01 bis 0,5

Magnesium als Diadochen vertreten. Das Mangan ersetzt in den meisten Ca-Al-Silikaten daneben auch das Calcium ( $Mn^{++} = 0,91$ ,  $Ca^{++} = 1,06$  AE), so daß das Mangan in nahezu allen Mineralien und in den beiden mehr oder weniger

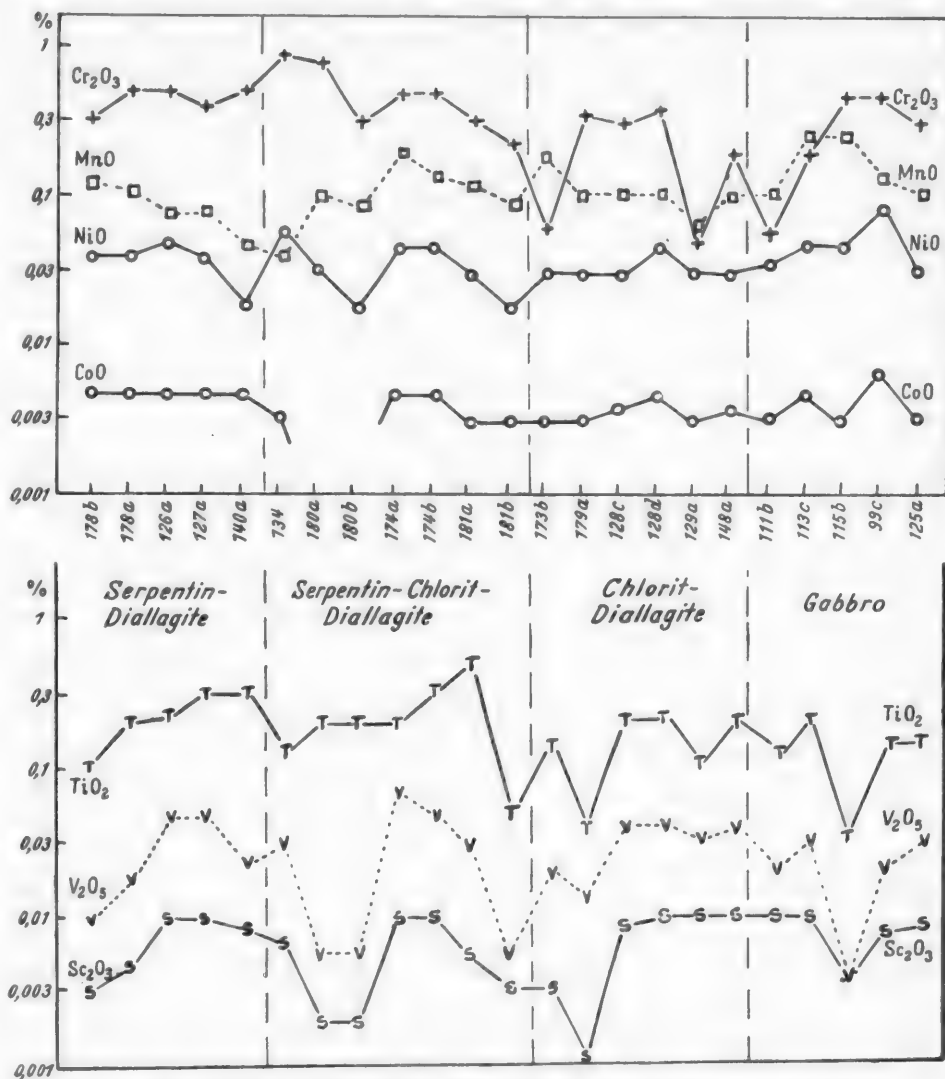


Abb. 40. Die Gehalte der akzessorischen Elemente in den Diallagen der verschiedenen Gesteinstypen von Wurlitz.

willkürlich abgegrenzten Gabbrotypen in annähernd gleichen Gehalten gefunden werden kann. Die höchsten Gehalte haben Hessonite bis zu 0,5% MnO (Analyse 114b in Tabelle 18, S. 684).

Chrom, Scandium, Vanadium und Titan liegen zum Teil primär isomorph in den Diallagen vor, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von V. M. GOLDSCHMIDT [32] über die Geochemie des Scandiums. Zum Teil geht das Vanadium auch in die Ca-Al-Silikate des „Sassurits“, vor allem in Hessonit

(Tabelle 18), in dem auch größere aus dem Durchschnitt herausfallende Titan-gehalte festzustellen sind.

*Zusammenfassung der Analysenergebnisse der Diallage.* In Abb. 40 sind die Gehalte der akzessorischen Elemente in den Diallagen der verschiedenen Gesteinstypen zusammengestellt. Die Schwankungen einzelner Elemente, die nur in weiterem Sinn isomorph eingebaut sein können, sind groß und erstrecken sich manchmal über eine Zehnerpotenz, zeigen aber zwischen den einzelnen Gesteinen keinen systematischen Gang, aus dem man auf grundsätzliche Unterschiede schließen könnte. Die Gehalte sind grundsätzlich davon unabhängig, ob der Diallag in einem olivinführenden Gestein oder in einem mehr oder weniger leukokraten Gabbro auskristallisierte, was der Verfasser als weiteren Beweis einer einheitlichen Genese der Diallage (S. 664) ansieht.

Die in den letzten Tabellen angeführten Werte für Chlorit werden im Zusammenhang mit den folgenden Analysen über die Chloritbildung behandelt werden.

#### 4. Chloritisierung.

Tabelle 12. *Chloritdiallagite.*

Nr.	Probe	FeO	NiO	CoO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
179a	Diallag . . . . .	2	0,03	0,003	0,4	0,1	0,001	0,02	0,04
179b	Chlorit-Grundmasse. . .	5	0,04	0,005	0,001	0,08	0	0,001	0,001
173b	Diallag . . . . .	5	0,03	0,003	0,06	0,2	0,003	0,02	0,15
173c	Chlorit-Grundmasse. . .	5	0,02	0,003	0,001	0,2	0	0,003	0,002
128c	Diallag 0,5 cm . . . . .	4	0,03	0,004	0,3	0,1	0,01	0,04	0,2
128d	Diallag 2,5 cm . . . . .	3	0,05	0,005	0,4	0,15	0,01	0,04	0,2
128e	Rand von 128d . . . . .	3	0,03	0,004	0,3	0,15	0,007	0,04	0,2
128b	Diallag partiell chloriti- siert . . . . .	5	0,07	0,005	0,3	0,3	0,006	0,03	0,1
128a	Chlorit-Grundmasse. . .	6	0,05	0,005	0,08	0,3	0,003	0,02	0,03
129	Chloritdiallagit . . . . .	6	0,02	0,003	0,02	0,05	0,005	0,005	0,03
129a	Diallag . . . . .	5	0,03	0,003	0,05	0,06	0,01	0,03	0,1
129b	Chlorit neben 129a . . .	8	0,03	0,004	0	0,04	0	0,002	0,002
129c	Chlorit-Grundmasse. . .	6	0,02	0,002	0,005	0,06	0,001	0,003	0,02
148	Chloritdiallagit . . . . .	5	0,05	0,005	0,1	0,15	0,006	0,01	0,1
148a	Diallag . . . . .	4	0,03	0,004	0,2	0,1	0,01	0,04	0,2
148b	Chlorit-Grundmasse. . .	6	0,06	0,01	0,1	0,08	0,003	0,006	0,03

Beschreibung zu den Proben zu Tabelle 12:

179 teilweise tremolitisierte Chloritdiallagit aus dem Grenzbereich gegen Serpentin.

173 grobkörniger Chloritdiallagit vom Kontakt mit Serpentin.

128 Chloritdiallagit mit schlieriger Verteilung der Diallage, die vielfach randlich chloritisiert sind, bis 30 mm groß. 129 und 148 gleichmäßig mittelkörnige Chloritdiallagite, mit Verhältnis Diallag zu Grundmasse zu etwa 1:1.

Beschreibung der Proben zu Tabelle 13:

101 Gabbro mit etwa 70% partiell chloritisierten Diallags, Zoisitsaussurit ebenfalls partiell chloritisiert.

104 und 105 leukokrater Zoisitfels mit randlicher Chloritisierung (aus Profil von Abb. 16, S. 645). Spärliche ursprüngliche Diallage völlig in Chlorit umgewandelt. Der hohe Titangehalt wird durch Titanit verursacht, als sekundäre Bildung, mehr oder weniger idiomorph in Chlorit eingelagert. Die Bildung der

Tabelle 13.

Nr.	Probe	FeO	NiO	CoO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
<i>Gabbro und Zoisitfels, partiell chloritisiert.</i>									
101a	Zoisitsaussurit partiell chloritisiert . . . . .	3	0,01	0	0,005	0,09	0,003	0,01	0,02
101b	Diallagreste . . . . .	6	0,08	0,008	0,6	0,15	0,007	0,03	0,07
101c	Chlorit . . . . .	6	0,08	0,008	0,08	0,15	0,003	0,01	0,02
104a	Zoisitsaussurit . . . . .	3	0,01	0	0,001	0,15	0	0,005	0,5
104b	Chlorit . . . . .	5	0,01	0	0,001	0,15	0,001	0,004	0,5
105a	Zoisitsaussurit . . . . .	3	0,008	0	0	0,15	0	0,005	0,4
105b	Chlorit . . . . .	5	0,01	0	0	0,15	0	0,003	0,3
<i>Chloritschiefer.</i>									
103		5	0,02	0,001	0,015	0,1	0	0,001	0,006
172b		4	0,03	0,003	0,03	0,1	0,002	0,008	0,02
135		5	0,06	0,003	0,1	0,1	0,003	0,008	0,03
146		6	0,04	0,006	0,1	0,05	0,002	0,01	1
147	Chlorit stenglig . . . . .	5	0,02	0,003	0,001	0,05	0	0,005	0,002
133		6	0,1	0,005	0,2	0,1	0,004	0,01	0,12
130	dunkelgrün erzeich . .	10	0,02	0,003	0,03	0,15	0,005	0,008	0,7
131	dunkelgrün erzarm . .	7	1	0,003	0,15	0,15	0,004	0,01	0,1

Titanmineralien bereits makroskopisch als braune bis rötliche Flecken (Rutil?) sichtbar.

103—133 Chloritschiefer aus Pennin-Klinochlor (S. 644).

103 mit Chloritpseudomorphosen nach Diallag, unvollkommen schiefrige Textur.

172b aus dem S. 651 in Abb. 24 gezeigten Profil, völlig chloritisierte Randzone des links unten angeschnittenen Chloritdiallagits (Analyse 181 von Tabelle 9).

135 und 133 aus dem Profil Abb. 23 (S. 651). 135 aus dem rechts liegenden mächtigeren Chloritschiefer, 133 von der linken schmalen Einlagerung, deren Angrenzung an Serpentin den höheren NiO-Gehalt erklärt (s. auch Abb. 41, S. 680).

146 titanitreicher Chloritschiefer aus dem Grenzbereich des Biotit-Hornblende-Ganges im Westbruch gegen den liegenden Kontakt-Tremolit (Abb. 26, S. 653). Vom selben Profil stammt 147, aus der schmalen Chlorit-Diallagit-Einlagerung im tremolitdurchaderten Serpentin.

130 und 131 dunkelgrüne Chloritschiefer (Prochlorit nach S. 645).

*Ergebnisse aus Tabelle 12 und 13.* Aus den Analysenergebnissen kann man erstens schließen, daß die Diadochenelemente (Fe, Ni, Co und Mn) aus dem Diallag im wesentlichen wieder in das Chloritgitter übernommen werden. Zweitens kommen die aus dem Diallag freiwerdenden anderen Elemente (Cr, Sc, V und Ti) — die nicht oder nur in unbedeutendem Maß im Chlorit Aufnahme finden, wie die Vergleichsanalysen reinen Chlorits (Tabelle 14) mit 152a und 175a zeigen — trotzdem in der Hauptsache im Gestein wieder zur Ausscheidung — im Erzanteil, der nach orientierenden Spektralanalysen erhebliche Mengen von Cr, V und Ti enthält — so daß sich der im Gehalt der akzessorischen Elemente zum Ausdruck kommende Charakter des Gesteins kaum ändert. Die schwankenden Werte für Chrom und Titan sind wieder mit einer

primären (Chromit) oder sekundären Anreicherung (Titanit) zu erklären, so daß sich aus den Gehalten dieser beiden Elemente keine Aussagen über das Ausgangsmaterial der Chloritgesteine machen lassen. Wohl aber aus anderen Elementen, die damit als Leitelemente im Sinne V. M. GOLDSCHMIDTS [33] gelten können.

Allgemein bedeutet die Chloritisierung eine erhebliche Steigerung des Mg-Gehalts:

Gabbro 8% MgO, Diallag 15% MgO, Chlorit 20–30% MgO,

(aus Literaturangaben vereinfacht zusammengefaßt), die aus einer Zufuhr gedeckt werden muß (nach den Ausführungen des petrographischen Teiles I vorwiegend aus der Tremolitisierung der Ultramafite.) Das in diesen Gesteinen zunächst

vorhandene NiO (0,2–0,3%) wandert jedoch nicht mit dem Mg, wie aus der Chloritisierung der Zoisitgesteine (Tabelle 13, Proben 104 und 105) hervorgeht. Der NiO-Gehalt (auch CoO) liegt bereits im Ausgangsgestein vor.

Kleine Verschiebungen sind möglich, jedoch auf Sonderfälle beschränkt und ohne Bedeutung für die Frage der Leitelemente. Als Beispiel kann die „Sammlung“ des NiO aus einem größeren gabbroiden Gesteinsbereich bei dessen Umwandlung in Vesuvianfels angegeben werden, bei der sich das Nickel in dem untergeordnet paragenetisch gebildeten Chlorit mit 0,1% NiO anreichert (Analyse 152a in Tabelle 14).

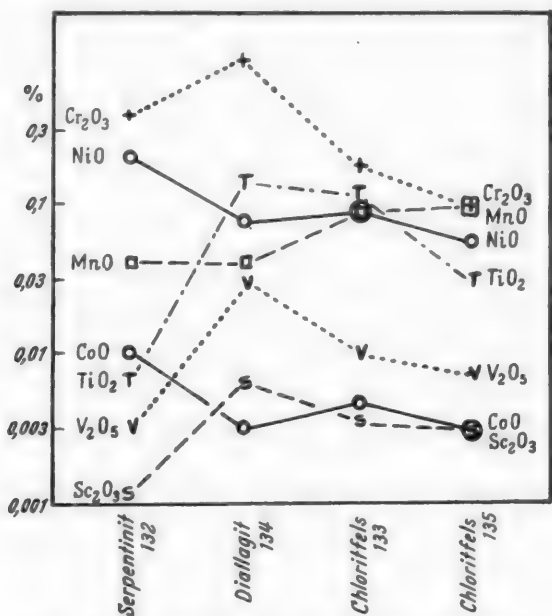


Abb. 41. Die Gehalte der akzessorischen Elemente in Profil Abb. 23, S. 651.

Höhere NiO- (und CoO-) Gehalte in manchen Chloritgesteinen erklären sich aus Beziehungen zu einem benachbarten Serpentin, wie die Werte eines Profils (Abb. 23, S. 651) zeigen, die in Abb. 41 graphisch dargestellt sind (Tabelle 13 und Beschreibung). Der NiO-Gehalt über 0,1% in Chlorit leitet sich danach aus einem ursprünglichen geringen Olivinegehalt ab, der nicht in Serpentin, sondern im gabbroiden Gesteinsbereich in Chlorit umgewandelt wurde. Der Grund liegt in dem verschiedenen Chemismus der umwandelnden Lösungen. Übergangstypen sind die Diallagite mit einer aus Chlorit und Serpentin zusammengesetzten Grundmasse, in welchen bei der Umwandlung der Serpentin neben Chlorit noch erhalten bleibt.

Scandium ist typisch für Diallag. Gehalte dieses Elements im Chlorit, die über 0,003%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  betragen, sind mit einer Umwandlung von Diallag zu erklären, wie vor allem die Analysen 128e und b in Tabelle 12 zeigen.

Aus einem Vergleich der Durchschnittsproben von Gabbro, Chloritdiallagiten, Serpentin-diallagiten, deren Grundmassen und Serpentiniten geht hervor, daß die Durchschnittswerte der Chloritgesteine mit denen der „normalen“ Gabbros sowie der Chloritdiallagite nahezu völlig übereinstimmen, während die chloritische Grundmasse der Chloritdiallagite Ähnlichkeiten mit dem Durchschnitt leukokrater Gabbrotypen (Zoisitgesteine), untergeordnet auch mit der aus Chlorit und Antigorit gemischten Grundmasse der Diallagite von Tabelle 9 aufweist (Abb. 42 und Tabelle 14). Diese Analogie der Werte bestätigt den

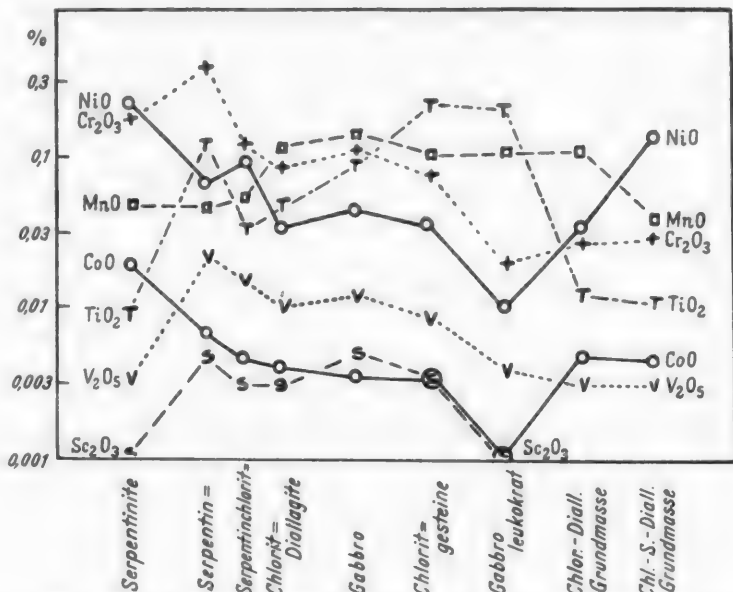


Abb. 42. Die Gehalte der akzessorischen Elemente in den verschiedenen Gesteinstypen.

petrographischen Befund (S. 645), daß sich diese Gesteine von Gabbro herleiten lassen. Bei den Chloritdiallagiten wurden dabei im wesentlichen die salischen Gemengteile chloritisiert (Ähnlichkeit der Grundmasse mit leukokraten Gabbrotypen), während die Chloritgesteine durch völlige Chloritisierung aller Gabbrogemengteile entstanden.

Tabelle 14. Vergleich der Gesteinsdurchschnitte mit den Chloritgesteinen.

	FeO	NiO	CoO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
Serpentinite. . . . .	8	0,23	0,02	0,2	0,05	0,001	0,003	0,009
Serpentindiallagite . . . . .	4	0,07	0,007	0,4	0,05	0,005	0,023	0,12
Diallagite mit gem. Grundmasse . . . . .	5	0,1	0,005	0,13	0,06	0,003	0,006	0,03
Grundmasse davon . . . . .	6	0,15	0,005	0,026	0,04	0	0,003	0,012
Chloritdiallagite . . . . .	5	0,04	0,004	0,09	0,11	0,003	0,01	0,05
Grundmasse davon . . . . .	5,5	0,04	0,005	0,03	0,11	0,001	0,003	0,013
Gabbro „normal“ . . . . .	4	0,05	0,004	0,13	0,12	0,005	0,013	0,09
Gabbro leukokrat . . . . .	2,6	0,01	0	0,02	0,11	0	0,004	(0,23)
Chloritgesteine . . . . .	6	0,04	0,003	0,08	0,1	0,003	0,008	(0,25)
152a Chlorit aus Vesuvianfels . . . . .	2	0,1	0,02	0,001	0,08	0	0	0,003
175a Chlorit aus Diopsidader . . . . .	8	0,05	0,007	0,006	0,2	0	0,003	0

## 5. Diopsidadern und diopsidführende Tektonite.

Tabelle 15.

Nr.	Probe	FeO	NiO	CoO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
<i>Diopsidadern in Serpentin.</i>									
166a	Diopsid feinkörnig . . .	1	0,03	0,001	0,002	0,03	0	0,001	0,005
166b	Serp. Muttergestein . . .	4	0,2	0,02	0,3	0,02	0,002	0,004	0,01
169a	Diopsid feinkörnig . . .	1	0,05	0,002	0,005	0,02	0	0,003	0,002
169b	Serp. Muttergestein . . .	5	0,2	0,02	0,05	0,01	0,001	0,002	0,005
<i>Diopsidadern in Gabbro.</i>									
123	Diopsid grau . . . . .	3	0,02	0,003	0	0,1	0	0,003	0,003
175b	Diopsid weiß . . . . .	2	0,01	0,002	0	0,3	0,002	0,001	0
175c	Diopsid grau . . . . .	1	0,003	0,001	0	0,04	0	0	0
172a	Diopsid weiß . . . . .	2	0,003	0,001	0,005	0,15	0,002	0,002	0,005
<i>Diopsidführende Tektonite.</i>									
192	Diopsid-Serpentin-Schiefer	9	0,2	0,01	0,3	0,1	0	0,02	0,15
193	Diopsid-Serpentin-Schiefer	9	0,2	0,01	0,3	0,1	0	0,01	0,1
194	Diopsid-Serpentin grau, feinschiefrig . . . . .	8	0,2	0,02	0,3	0,1	0	0,01	0,15
137	Diopsid-Chlorit-Serpentin- Schiefer . . . . .	5	0,08	0,01	0,2	0,07	0,001	0,004	0,03
153	Diopsid-Zoisitfels . . . . .	7	0,06	0,005	0,1	0,07	0,002	0,008	0,8

Beschreibung der Proben zu Tabelle 15:

166 und 169 dichte bis feinkörnige Diopsidadern im Serpentin (S. 649).

123 und 175 (b und c) grobkristalliner Diopsid aus Adern in gabbroiden Gesteinen.

172 von einer Harnischfläche in Chloritschiefer (Analyse 172 b in Tabelle 13).

192, 193 und 194 Diopsid-Serpentin-Schiefer mit zunehmender tektonischer Verformung (S. 650).

137 aus dem Grenzbereich des Vesuvianits im Westbruch.

153 titanitreiches, wenig verformtes Gestein aus dem Hangenden des Ganges im Westbruch (S. 652).

*Ergebnisse aus Tabelle 15.* Gegenüber den Gesteins- und Gesteinsmineralanalysen, vor allem Diallag, liegen im Diopsid wesentlich geringere Gehalte der Elemente vor, die nicht isomorph ins Gitter eingelagert werden können, wie Cr, Sc, V, Ti (und Al: 0,01—0,05% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Die Unterschiede in den Diadochen erklären sich aus den Gehalten der Gesteine (bzw. Mineralien), in denen der Diopsid gebildet wurde. Diopsid im Serpentin hat mehr Ni, wenn auch gegenüber dem serpentinischem Muttergestein eine bedeutende Abnahme des NiO-Gehaltes erfolgte, und restliche, verunreinigende Spuren von Cr. Auch bei den Diopsiden in gabbroiden Gesteinen ist eine geringfügige Abnahme des NiO-Gehaltes gegenüber dem Gesteinsdurchschnitt zu beobachten, nicht aber für Co, so daß hier eine bemerkenswerte Änderung des Ni:Co-Verhältnisses (7:1 bis 3:1) eintritt. Das Mn in beiden Diopsidadertypen liegt mit gleichen Werten wie im Durchschnitt des Muttergesteins vor.

In den diopsidführenden Tektoniten (aus Diopsid-Serpentin-Gesteinen der Grenzzone Serpentin—Gabbro entstanden) stehen Ni und Co in Abhängigkeit von der Beteiligung ultrabasischen Materials an der Gesteinszusammensetzung. Der Erzreichtum erklärt den hohen Cr-, Ti- und V-Gehalt. Zwischen Sc und V

besteht jedoch ein deutlicher Unterschied zwischen 192, 193 und 194 einerseits und 137 und 153 andererseits, da in den serpentinhaltigen Tektoniten kein Sc auftritt, jedoch wesentlich größere Mengen V vorhanden sind.

### 6. Biotit-Hornblende-Gang (Westbruch, S. 652).

Tabelle 16.

Nr.	Probe	FeO	NiO	CoO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O
145	Gesteins- $\varnothing$ . . . . .	5	0,06	0,006	0,3	0,08	0,002	0,007	0,3	0,5
154	Gesteins- $\varnothing$ . . . . .	7	0,03	0,003	0,08	0,05	0,003	0,01	0,8	1,5
156	Gesteins- $\varnothing$ . . . . .	7	0,03	0,003	0,08	0,05	0,003	0,005	0,5	1
156a	Biotit . . . . .	7	0,05	0,004	0,05	0,03	0,001	0,005	0,5	0
156b	Hornblende . . . . .	7	0,02	0,002	0,1	0,05	0,001	0,02	0,5	2

Beschreibung der Proben zu Tabelle 16:

145 mit etwa 70% Hornblende, der Rest Biotit/Chlorit.

154 mit etwa 50–60% Hornblende, 30% Biotit, der Rest Chlorit, Granat, Albit, Apatit.

156 mit 50% Hornblende, etwa 40% Biotit, der Rest Chlorit, Titanit, Apatit, spurenweise Albit.

*Ergebnisse aus Tabelle 16.* Der Wechsel in der mineralischen Zusammensetzung drückt sich nur unvollkommen in einem Wechsel der Gehalte akzessorischer Elemente aus, da diese im Durchschnitt der verschiedenen Stellen des Ganges entnommenen Proben schon schwanken können. Bezeichnend ist der hohe Titangehalt ( $\varnothing = 0,5\%$  TiO<sub>2</sub>). Da in manchen dem Gang benachbarten Gesteinen (Chloritschiefer 146 in Tabelle 13 und Diopsid-Zoisitfels 153 in Tabelle 15) ebenfalls ungewöhnlich hohe Titangehalte festgestellt werden konnten, kann eine Titanzufuhr durch das ursprüngliche Gangmaterial angenommen werden.

### 7. Tremolitbildung.

Tabelle 17.

Nr.	Probe	FeO	NiO	CoO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
165	Tremolitader . . . . .	2	0,005	0,001	0,001	0,05	0,001	0,002	0,005
170a	Tremolitader . . . . .	1	0,005	0	0	0,01	0	0	0,001
170b	Tremolitader . . . . .	2	0,005	0	0	0,01	0	0,001	0,002
149c	Tremolit hellgrau . . . .	1	0,06	0,003	0,02	0,03	0,003	0,003	0,01
150b	Tremolit hellgrau . . . .	1	0,04	0,003	0,003	0,02	0,001	0,002	0,003
150c	Tremolit hellgrau . . . .	1,5	0,04	0,004	0,001	0,03	0,001	0,002	0,003
150d	Tremolit hellgrau . . . .	2	0,05	0,005	0,03	0,04	0,001	0,003	0,003
167a	Tremolit hellgrau . . . .	5	0,03	0,005	0,1	0,03	0,001	0,008	0,6
167b	Tremolit hellgrau . . . .	3	0,02	0,002	0,05	0,03	0,002	0,005	0,2
171	Tremolit hellgrau . . . .	3	0,05	0,003	0,1	0,01	0,001	0,001	0,01
191b	Tremolit hellgrau . . . .	3	0,1	0,005	0,02	0,03	0	0	0,001

Beschreibung der Proben zu Tabelle 17:

165 und 170 weiße Tremolitaderbildungen, mit scharfen Grenzen gegen das einschließende Serpentinmuttergestein, dessen Analysenwerte mit den Serpentinmuttergesteinsdurchschnitten übereinstimmen.

149 und 150 aus der Kontaktzone des Ganges (Liegendes), wo Tremolit den angrenzenden Serpentin mit metasomatisch verdrängt (Abb. 26, S. 653). Tremolit hellgraugrün, durch Serpentinreste und Chlorit verunreinigt.

167, 171 und 191b Tremolit, hellgraugrün, als Verdrängung von Serpentin aus dem Westbruch.

*Ergebnisse aus Tabelle 17.* Die glattwandige Begrenzung der Tremolitadern im Serpentin spricht gegen eine metasomatische Verdrängung durch Tremolit. Das Material muß daher in die aufreißenden Risse eingewandert sein. Obwohl man anzunehmen hat, daß das Mg zur Tremolitbildung aus dem Ultramafit stammt, werden die das Mg im Ultramafit isomorph ersetzenden Akzessorien durch den Lösungstransport entweder abgetrennt (Ni, Co und teilweise Mn) oder vom Tremolit bei der Bildung nicht aufgenommen. Da die Tremolitierung größere Ultramafitbereiche umwandeln kann, wobei auch bei metasomatischer Verdrängung Ni und Co mindestens auf ein Drittel des ursprünglichen Gehaltes reduziert werden, kann aus diesen freigesetzten Ni-Mengen die Bildung von Ni-Mineralien erklärt werden, zum Teil auch die sekundären Mn-Anreicherungen in manchen gabbroiden Gesteinen, da das Mn im Tremolit ebenfalls in niedrigeren Werten vorliegt als im Durchschnitt der Ultramafite. Bezüglich dieser Reinigung von akzessorischen Elementen besteht mit der genetisch älteren und einer anderen metamorphen Phase angehörenden Diopsidbildung eine Übereinstimmung, nur daß das Mn vom Diopsid im wesentlichen ohne Verlust übernommen wird. Die Chromgehalte des Tremolits liegen unter dem Durchschnitt der Ultramafite. Bei der metasomatischen Verdrängung ist daher mit einer Wegführung von Cr aus dem Gestein zu rechnen (besonders Analysen 149 und 150).

### 8. Kluftminerale.

Tabelle 18.

Nr.	Probe	FeO	NiO	CoO	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
117a	Topazolith <sup>1</sup> . . . . .	—	0,002	0	0,01	0,04	0,03	0,5	0,1
118a	Topazolith <sup>1</sup> . . . . .	—	0,003	0	0,03	0,04	0,05	0,3	0,03
119a	Topazolith <sup>1</sup> . . . . .	—	0,003	0	0,02	0,005	0,006	0,2	0,05
121a	Topazolith <sup>1</sup> . . . . .	—	0,01	0	0,01	0,003	0,002	0,15	0,1
116a	Hessonit <sup>1</sup> . . . . .	3	0,001	0	0,4	0,03	0,15	—	0,3
160a	Hessonit <sup>1</sup> . . . . .	0,7	0	0	0,3	0,01	0,03	—	0,3
112d	Hessonitader . . . . .	1,5	0	0	0,1	0,004	0,02	—	3
114b	Hessonitader . . . . .	1	0,001	0	0,5	0,01	0,15	—	1
116b	Diopsid <sup>1</sup> . . . . .	2	0,005	0,001	0,03	0,002	0,002	0,2	—
160b	Diopsid <sup>1</sup> . . . . .	1	0,001	0,002	0,05	0,003	0,002	0,1	—
122a	Prehnit <sup>1</sup> . . . . .	0,1	0	0	0,005	0,003	0	—	0,1
124	Prehnit <sup>1</sup> . . . . .	0,1	0	0	0,002	0,003	0,001	—	0,3
155	Prehnit feinkr. . . . .	0,3	0,001	0	0,005	0,06	0,02	—	3

Beschreibung der Proben zu Tabelle 18:

Topazolith<sup>1</sup> und Hessonit<sup>1</sup> (116a und 160a) aus Drusen in Serpentin und Gabbro (S. 659 und 661).

114b Ader aus Zoisit-Saussurit-Gabbro, 112d aus Granat-Gabbro.

116 und 160 sind Drusen mit Hessonit und Diopsid (116b und 160b).

122a Prehnit<sup>1</sup> nach Abb. 36c, 124 nach Abb. 36d (S. 662).

155 Prehnit aus dem Biotit-Hornblende-Gang.

<sup>1</sup> = Kristalle.

*Ergebnisse aus Tabelle 18.* Bei der Mineralbildung aus Lösung, der die meist sehr rein auskristallisierten Kluftmineralien ihre Entstehung verdanken, tritt erwartungsgemäß eine Abnahme für die meisten akzessorischen Elemente ein. Nach Anwesenheit in der Lösung können im besonderen von den Kluftmineralien aufgenommen werden:

*Mangan* von Hessonit, untergeordnet auch von Diopsid.

*Titan* mit *Vanadium* von Granat (Topazolith bis 0,04%  $V_2O_5$ ).

Chrom und Scandium fehlen in allen Mineralanalysen bis auf geringste Spuren völlig. Auffallend ist noch der Vanadiumgehalt im sonst sehr reinen Prehnit mit 0,003%, ferner die bereits auf S. 682 hervorgehobene Tatsache, daß sich in Diopsid das Ni:Co-Verhältnis zugunsten des Co verschiebt. Bei der Bildung von Diopsid auf Klüften kann sogar eine Umkehr des Verhältnisses eintreten (Analyse 160 b).

Die Schwankungen der akzessorischen Elemente in den Kluftmineralien sind im einzelnen zufällig, auch im Falle isomorphen Einbaus, wie das Beispiel des Ti-Gehalts im Topazolith zeigt. Sie sind mit Schwankungen im Lösungsinhalt zu erklären, die von der Zufuhr — juvenil oder aus Stoffumlagerungen während der Gesteinsmetamorphose — abhängig sind.

### C. Zusammenfassung der spektralanalytischen Ergebnisse.

Zur Geochemie akzessorischer Elemente in basischen und ultrabasischen Gesteinen.

Die akzessorischen Elemente lassen sich nach ihrer Einbaufähigkeit in das Gitter des „Wirtsminerals“ in 2 Gruppen unterteilen. Die Gruppe der „Diadochen“ kann infolge mehr oder weniger übereinstimmender Ionenradien und gleicher chemischer Bindungsart direkt gleichwertige Hauptelemente des betreffenden Kristallgitters ersetzen:

Ni = 0,78 AE	Mn = 0,91 AE
Co = 0,82	Mg = 0,78
Fe = 0,83	Ca = 1,06.

Daraus erklären sich die Gehalte an Ni, Co und Mn in den Magnesiasilikaten (Serpentin, Talk, Chlorit) und an Mn in den meisten Ca- (Al-) Silikaten (Zoisit, Granat, Vasuvian), wobei das Ni besonders die reinen Mg-Silikate bevorzugt. Der Verfasser weist in diesem Zusammenhang auf den primären Ni-Gehalt in Olivinen hin, der vom Serpentin übernommen wird. Die Elemente der zweiten Gruppe weisen gegenüber den Hauptelementen Unterschiede in Bindungscharakter, Ionenradius und Wertigkeit auf, so daß ein Einbau vielfach nur bei Wertigkeitsaustausch stattfinden kann. Der Einbau ist im allgemeinen bei komplexen Silikatgittertypen leichter möglich, vor allem bei Bildung unter hoher Temperatur (Diallag aus dem Schmelzfluß!):

Cr <sup>+++</sup> = 0,64 AE	Si <sup>++++</sup> = 0,39 AE
Sc <sup>+++</sup> = 0,83	Al <sup>+++</sup> = 0,57
V <sup>+++</sup> = 0,65	(Mg <sup>++</sup> = 0,78)
Ti <sup>++++</sup> = 0,64	(Fe <sup>++</sup> = 0,83)

V. M. GOLDSCHMIDT [32] erklärt das Auftreten des Sc in Mg-Silikaten damit, daß es an Stelle des Mg bzw. Fe abgefangen wird; aus seinen Analysenangaben

geht jedoch hervor, daß in Olivinen wesentlich geringere Sc-Gehalte (0,0005 bis 0,001%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ) als in Pyroxenen basischer Eruptivgesteine auftreten (0,005 bis 0,01%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ). In Übereinstimmung mit vorliegenden Befunden deutet der Verfasser diesen Unterschied damit, daß das Sc wesentlich leichter im komplexen Silikatgitter des Pyroxens aufgenommen wird als in einfachen Mg-Silikaten wie z. B. Olivin<sup>1</sup>. Nach Abb. 40 auf S. 677 gehen im Diallag die Gehalte an V und Ti mit denen des Sc parallel, während das Cr trotz des übereinstimmenden Ionenradius mit V und Ti in seinen Gehaltsschwankungen unabhängig ist, was in chemischen Unterschieden begründet sein dürfte.

Bei der unter relativ niedrigen Temperaturbedingungen erfolgenden Umwandlung der Mineralien tritt grundsätzlich eine Reinigung von akzessorischen Elementen ein, infolge der Unterschiede im Ionenradius oder im chemischen Bindungscharakter, die nur in besonderen Fällen die Aufnahme in das neu gebildete Mineral zulassen. Beim Serpentin ist diese Abnahme der akzessorischen Elemente besonders bezeichnend, vor allem bei einer hier häufig stattfindenden mehrmaligen Umlagerung, wo mit einer selektiven Abfuhr der Akzessorien durch Lösungen gerechnet werden muß. Trotz gleichen Ionenradius nimmt im Schalenserpentin der Ni-Gehalt rund auf die Hälfte ab. Zu dem diese Abnahme verursachenden Unterschied im Bindungscharakter kommt dann bei Co und Mn die Differenz der Ionenradien hinzu, so daß die Abnahme für diese beiden Elemente schneller erfolgt und eine Änderung des Ni:Co-Verhältnisses zuungunsten des Co bis auf 100:1 verursacht.

In neugebildeten Mg-Silikaten richtet sich der NiO-Gehalt in der Regel nach der im Gestein vorher vorhandenen Menge, wie z. B. beim Chlorit, dessen Ni-Werte von der Beteiligung ursprünglichen Olivins am Ausgangsmaterial abhängig sind. Das Ni kann in diesem Fall als Leitelement im Sinne V. M. GOLDSCHMIDTs angewendet werden, da sein Gehalt in den der Chloritisierung anheimfallenden Gesteinen und Mineralien im wesentlichen als konstant angesehen werden kann und nicht durch eine Zufuhr mit dem zuwandernden Mg erhöht wird.

Bei der metasomatischen Neubildung von Tremolit und Diopsid aus Serpentin erfahren die Akzessorien eine Gehaltsabnahme auf rund  $\frac{1}{3}$  des ursprünglichen Wertes, die im Serpentin Mg vertreten, also Ni und Co, während das Mn nur mit wesentlich kleinerem Verlust vom entstehenden Mg-Ca-Silikat aufgenommen wird. Die Abnahme für Ni und Co ist größer als die gleichzeitig erfolgende Abnahme des Mg-Gehaltes.

	MgO	FeO	NiO	CoO	MnO	100 Ni:Mg
Serpentin . . . . .	39	7	0,23	0,02	0,05	0,59
Diopsid . . . . .	18,6	2	0,03	0,002	0,03	0,16
Tremolit . . . . .	24,8	2	0,04	0,003	0,03	0,16

<sup>1</sup> Als Voraussetzung wird hierzu die berechtigte Annahme gemacht, daß im Serpentin die ursprünglich im Olivin isomorph gebundenen Akzessorien fixiert bleiben, entweder wieder vom Serpentin aufgenommen oder mit dem Erzschiefer ausgeschieden. Hierzu sind weitere Untersuchungen an den olivinreichen Ultramafiten der zentralen Gneismasse geplant.

Bei Diopsidaderbildungen in gabbroiden Gesteinen ist im Gegensatz dazu durchschnittlich keine Abnahme des Mn festzustellen:

Gabbro  $\varnothing$ : 0,12 % MnO,  
Diopsidadern  $\varnothing$ : 0,15 % MnO.

Das vor allem bei der Tremolitisierung freiwerdende Ni (und Co) wird sekundär in gesteinsmäßig allerdings unbedeutenden Mg-Silikaten angereichert, wie die Analysen von Talk- und Sepiolith-Überzügen auf Serpentinitsklüften und die Bildung Ni-silikatreicher Chalzedonausscheidungen zeigen. Eine Anreicherung des Ni kann ferner erfolgen, wenn bei der Verdrängung eines (leukokraten) Gabbros durch Vesuvian keine Aufnahme im Vesuvian möglich ist; das Ni sammelt sich in dem gleichzeitig gebildeten Chlorit (0,1 % NiO).

Die Gehalte der akzessorischen Elemente in den Ca-Al-Silikatmineralien des Gabbro sind erwartungsgemäß gering; nur das Mn kann infolge der Vertretungsmöglichkeit für Ca höhere Werte erreichen, vor allem im Granat (Hessonit), auch V ist in geringen Gehalten (0,003–0,01 %  $V_2O_5$ ) vorhanden. Bei den im Gestein gebildeten Mineralien und Adern tritt die Reinigung von Akzessorien noch nicht so deutlich in Erscheinung wie bei den frei aus Lösung gewachsenen Kluftmineralien, deren Gehalte im Gegensatz zu einer möglichen äußerlichen Verunreinigung bei Gesteinsmineralien durch isomorphen Einbau in Gitter des Wirtsminerals erklärt werden müssen.

Bei den Granatmineralien treten auf:

Im Topazolith V und Ti, untergeordnet Mn.

Im Hessonit Mn und ebenfalls V mit Ti.

Ti und V zeigen parallele Schwankungen, die mit gleicher Wanderung und Aufnahme im Granatgitter zu deuten sind. In dem bezüglich der Akzessorien außerordentlich reinen Prehnit können zwar geringe, aber bemerkenswerte Gehalte an V beobachtet werden (0,003 %), die hier ausnahmsweise höher als Ti und in einem Fall höher als Mn sind. Diese „Anreicherungen“ sind darauf zurückzuführen, daß manche Mineralien bestimmte Elemente im Gitter aufnehmen können; diese selektive Bevorzugung ist neben der grundsätzlichen Möglichkeit isomorpher Vertretung durch spezielle Eigenschaften des akzessorischen Elementes verursacht, die es für die Aufnahme im Gitter des Wirtsminerals besonders geeignet machen und unter welchen besonders der chemische Bindungscharakter eine Rolle spielen kann.

#### *Zusammenfassung.*

Der Gesteinsbestand des Serpentin-Gabbro-Komplexes von Wurlitz wird bezüglich seines Ausgangsmaterials auf ein mindestens basisches einheitliches Magma zurückgeführt, das sich innerhalb des betrachteten Bereiches in ultrabasische und gabbroide Teile mit allen Übergängen differenzierte. Die späteren metamorphen Gesteinsumformungen werden mit der varistischen Orogenese des Gebiets in Zusammenhang gebracht, deren einzelne Phasen in den Gesteinen in Erscheinung treten, vor allem im Serpentin, dessen Umlagerungsfähigkeit ihn besonders als Indikator für die Umwandlungsphasen geeignet erscheinen läßt.

Mit dem Eindringen wahrscheinlich saueren Materials, das sich in Wechselwirkung mit dem ultrabasischen Nebengestein zu einem Biotit-Hornblendefels metamorphosierte, gelangen neue Stoffe, vor allem Ca und Si, und reichlich

hydrothermale Lösungen in den Serpentin-Gabbro-Komplex, die zusammen mit einer tektonisch metamorph bedingten Stoffmobilisation eine Tremolitisation und Chloritisierung hervorrufen und schließlich posttektonisch die Kluftmineralbildung verursachen.

Die Untersuchung der akzessorischen Elemente (Nickel, Kobalt, Chrom, Mangan, Scandium, Vanadium und Titan) in den Gesteinen und Mineralien liefert einen Beitrag zur Geochemie der genannten Elemente in basischen und ultrabasischen Gesteinen eines örtlich abgegrenzten Bereiches und läßt im Verhalten der genannten Akzessorien bei metamorphen Gesteinsumwandlungen bestimmte Gesetzmäßigkeiten erkennen. Die Gehalte der Elemente in einzelnen Umwandlungsserien stehen in Übereinstimmung mit dem petrographischen Befund und lassen in manchen Fällen eine Anwendung der Akzessorien als Leitelemente im Sinne V. M. GOLDSCHMIDTS zu.

Vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1940 und 1945—1948 am Mineralogischen Institut der Technischen Hochschule München ausgeführt. Dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. H. STEINMETZ wird für die vielseitige wissenschaftliche Anregung und Hilfe an dieser Stelle der Dank ausgesprochen. Der Verfasser dankt ferner dem Besitzer des Steinbruchs an der Wojaleite, Herrn P. HESS für seine Unterstützung bei den häufigen Geländearbeiten und Herrn A. SCHOLZ (Regensburg) für die Zurverfügungstellung seines reichhaltigen Sammlungsmaterials aus Wurlitz.

#### Literatur.

- [1] GÜMBEL, C. W.: Geognostische Beschreibung des Fichtelgebirges. Gotha 1879. — [2] MICHAEL, P.: Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. Bd. 1 (1888) S. 63. — [3] LEPSIUS, R.: Geologie von Deutschland, Teil 2, S. 126. 1903. — [4] KOHLER, E.: Geogn. Jahresh. Bd. 27 (1914) S. 26. — [5] ZIEGLER, M.: Inaug.-Diss. München 1914. — [6] DEUBEL, F.: Zbl. Min. Geol., Paläont. (1923) S. 394. — [7] LAUBMANN, H.: Zbl. Min. Geol., Paläont., Abt. A (1925) S. 78 u. 106. — [8] BENSON, W. N.: Amer. J. Sci. Bd. 46 (1918) S. 693. — [9] NIGGLI, P., J. KÖNIGSBERGER u. R. L. PARKER: Die Mineralien der Schweizer Alpen. Basel 1940. — [10] ANGEL, F.: Z. Kristallogr. Bd. 72 (1930) S. 1. — [11] TERTSCH, H.: Min. Petr. Mitt. Bd. 35 (1922) S. 177. — [12] PHILLIPS, F. C.: Geol. Mag. Bd. 75 (1938). — [13] HORNINGER, G.: Min. Petr. Mitt. Bd. 52 (1941) S. 315. — [14] HESS, H. H.: Amer. J. Sci. Bd. 26 (1935) S. 377. — [15] MÜGGE, O.: Neues Jb. Min. Geol. Paläont., Abt. A Beil.-Bd. 58 (1929) S. 303. — [16] FISCHER, G.: Z. prakt. Geol. Bd. 46 (1938) S. 84. — [17] O'DANIEL, H. u. H. KEDESDY: Naturwiss. Bd. 34 (1947) S. 55. — [18] SELFRIDGE, G. C.: Amer. Mineral. Bd. 21 (1936) S. 463. — [19] HESS, H. H.: Econ. Geol. Bd. 28 (1933). — [20] MACHATSCHKI, F.: Zbl. Min. Geol. Paläont., Abt. A (1930) S. 284. — [21] WARREN, B. E. u. D. J. MODELL: Z. Kristallogr. Bd. 78 (1931) S. 422. — [22] ROSENBUSCH-OSANN: Elemente der Gesteinslehre, 4. Aufl. Stuttgart 1923. — [23] MATTHES, S.: Min. Petr. Mitt. Bd. 52 (1940) S. 77. — [24] PINERS, M.: Z. Kristallogr. Bd. 22 (1894) S. 488. — [25] ERDMANNSDÖRFFER, O. H.: Erl. z. geol. Karte v. Preußen. Blatt Harzburg. Berlin 1927. — [25a] MUNTEANU-MURGOCI, G.: Diss. München 1901. — Bull. Soc. Sci. Bucuresti Bd. 9 (1900) S. 568 u. 764. — [26] WURM, A.: Zbl. Min. Geol. Paläont. (1923) S. 532. — [26a] SUESS, A.: S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-physik. Kl. (1913) S. 256. — [27] MANNKOPFF, R. u. CL. PETERS: Z. Phys. Bd. 70 (1931) S. 444. — [28] ROST, F.: Z. angew. Phys. Bd. 1 (1948) S. 136. — [29] VOGT, J. H. L.: Econ. Geol. Bd. 18 (1923) S. 307. — [30] EGOROVA, K. N.: Ref. Neues Jb. Min. Geol. Paläont., R. I. (1939) S. 777. — [31] GOLDSCHMIDT, V. M.: Geochem. Verteilungsgesetze der Elemente, Bd. IX. Oslo 1938. — [32] GOLDSCHMIDT, V. M.: Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math.-physik. Kl., III Bd. 14 (1931) S. 257. — [33] GOLDSCHMIDT, V. M.: Naturwiss. Bd. 20 (1932) S. 947.

Dr. FRANZ ROST, München 22, Gewürzmühlstr. 11/3.

Aus dem Sedimentpetrographischen Institut der Universität Göttingen.

## Nachweis von Nickel in der Phosphorsalzperle.

Von

H. SCHUMANN.

(Eingegangen am 6. November 1948.)

Nickel läßt sich in der Phosphorsalzperle auf folgende Weise nachweisen: in der Perle, die auf die übliche Art vor dem Lötrohr hergestellt wird, schließt man das Pulver des zu untersuchenden Minerals (bei Sulfiden, Arseniden, Antimoniden... am besten nach vorherigem Rösten auf Kohle) soweit auf, daß eine deutliche Lösung entsteht, was man meist an einsetzenden Färbungen erkennt. Hierauf taucht man die Perle noch heiß wiederum in das Phosphorsalz und erwärmt mit der reduzierenden Lötrohrflamme nur ganz kurz und auf möglichst geringe Temperatur. Es entsteht eine wasser- und ammoniakreiche äußere Hülle, in welche gleichwohl Metallionen vom inneren Teil hineindiffundieren. Taucht man nun die Perle in feinpulverisiertes Dimethylglyoxim, so entstehen, falls die Probe Nickel enthält, meist sofort hellrosa gefärbte Flecken in der äußeren Hülle (manchmal auch im Dimethylglyoximpulver). Allenfalls muß man nochmals schwach erhitzen und rasch abkühlen lassen.

Die Färbung beruht auf der aus dem nassen Gang allgemein bekannten TSCHUGAEFFschen Reaktion, bei welcher aus schwach ammoniakalischer warmer Lösung Kristallnadeln von Nickeldimethylglyoxim ausfallen. Durch stärkeres Erhitzen vor dem Lötrohr, wobei das Wasser verdampft und die Schmelze zäh und fest wird, verschwindet die Rosafärbung, weil die gebildete Verbindung in Lösung geht.

Mit Rotnickelkies, Gersdorffit, Nickelblüte entstand sofort die Rosafärbung. Kobaltnickelkies ergab eine tiefblau gefärbte Perle mit rosafarbenen Flecken auf der Oberfläche. (Das gleiche Ergebnis wurde mit einer Mischung von künstlichem Nickel- und Kobaltsalz erzielt.) Bei Vorhandensein von Kobalt (was man an der Blaufärbung ja sofort erkennt) muß man die Perle mit Dimethylglyoxim übersättigen. Eisen scheint selbst in großen Mengen die Reaktion nicht zu stören.

Die hier beschriebene Rosafärbung ist sehr viel deutlicher zu erkennen als die bisher übliche Beobachtung der Farbänderung der Nickelperle bei der Abkühlung von violettbraun zu rotbraun, die zudem bei Gegenwart anderer Metalle (Eisen, Mangan, Kobalt...) nicht brauchbar ist.

Prof. Dr. HILMAR SCHUMANN, Göttingen, Lotzestr. 13.

Aus dem Mineralogisch-Geologischen Institut der Technischen Hochschule München.

## Die Herkunft des Mo, V, As und Cr im Wulfenit der alpinen Blei-Zinklagerstätten.

Von

FRIEDRICH HEGEMANN.

(Eingegangen am 27. Oktober 1948.)

### Inhaltsübersicht.

	Seite
I. Einführung . . . . .	690
II. Geologischer Überblick . . . . .	692
III. Das Auftreten des Wulfenits . . . . .	696
IV. Spektrographische und chemisch-analytische Bestimmungen . . . . .	698
V. Erzmikroskopische Untersuchungen. . . . .	704
VI. Zur Herkunft des Mo, V, As, Cr, Cu und Ni. . . . .	705
VII. Die Bildungsweise des Wulfenits und die Vorgänge der Mo-Anreicherung . .	709
Zusammenfassung . . . . .	712
Literatur . . . . .	713

### I. Einführung.

Das auffallend häufige Vorkommen des Wulfenits auf einigen der großen alpinen Blei-Zinklagerstätten des Wettersteinkalkes hat wiederholt zu genetischen Untersuchungen Anlaß gegeben. So haben sich A. HIMMELBAUER, E. DITTLER, B. GRANIGG, C. SCHMIDT, W. HAMMER, A. TORNQUIST, H. MEIXNER, H. HOLLER und P. KRUSCH eingehender mit der Bildungsweise dieses Minerals und mit der Frage nach der Herkunft des Mo auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten befaßt.

Die neuerdings von P. KRUSCH [37] vorgenommene Besprechung der älteren Arbeiten über den Wulfenit ist unvollständig. Im folgenden sollen daher die Untersuchungsergebnisse der oben angeführten Autoren, soweit sie die genetischen Verhältnisse des Wulfenits betreffen, in einem kurzen Überblick zusammengestellt werden, zumal dadurch auch die Aufgaben und Probleme der vorliegenden Untersuchung deutlicher hervortreten.

A. HIMMELBAUER [18] bezieht sich auf Versuche von CESARO [9], wonach  $\text{PbMoO}_4$  in Alkalien sich löst und durch Zutritt von Kohlensäure wieder auskristallisiert. Er nimmt deswegen einen doppelten chemischen Prozeß für die Wulfenitbildung an. Zuerst sollen hydrothermale alkalische „Molybdänsäurelösungen“ den älteren Bleiglanz angegriffen haben; erst danach seien „diese Lösungen in Berührung mit den kohlensäurehaltigen Tageswässern ausgefällt worden“ ([18], S. 492).

Zur Erklärung der Wulfenitentstehung hat E. DITTLER [11, 12] eine größere Anzahl synthetischer Versuche ausgeführt und eingehend das Verhalten des Bleiglanzes und Bleikarbonates gegenüber Molybdänsäurelösungen, sowie das Verhalten des Wulfenits gegenüber Kohlensäure geprüft. DITTLER kommt zu dem Ergebnis, daß hydrothermale alkalihaltige Molybdänsäurelösungen den

Bleiglanz nicht angegriffen haben. „Nur dort, wo die Kohlensäure katogen einwirkend den Bleiglanz zersetzt hat, konnte sich Wulfenit bilden, weshalb die Molybdänbleierzlagerstätten in die Zone eines älteren eisernen Hutes fallen“ ([12], S. 342).

B. GRANIGG und J. H. KORITSCHONER [14] schließen sich den Erklärungen A. HIMMELBAUERS und E. DITTLERS an, äußern jedoch einige Bedenken gegen den komplizierten Bildungsgang des Wulfenits, da man ja die Zufuhr der hydrothermalen Molybdänsäurelösung „notwendigerweise in eine Zeit verlegen muß, in der die Lagerstätte bereits gebildet und zumindest das Schieferdach schon wieder zum Teil erodiert war“ ([14], S. 190).

C. SCHMIDT [52], der sich mit den Wulfenitvorkommen in der Blei-Zinklagerstätte im Höllental bei Garmisch näher befaßt hat, hält dieses Mineral hier für eine hydrothermale Bildung. In Erweiterung der obenerwähnten Ansichten HIMMELBAUERS und DITTLERS sollen sich nach ihm „schon in größerer Tiefe nicht nur alkalische Molybdänlösungen, sondern bereits schon Bleimolybdatlösungen gebildet“ haben ([52], S. 102). „Wulfenit hätte dann auf der Lagerstätte unabhängig von Bleiglanz entstehen können.“ ([52], S. 102/103.) Und ferner: „Der Wulfenit der Höllentalgrube ist keine Hutbildung, sondern ein primärer Bestandteil der metasomatischen Lagerstätte, und somit kann er in größere Tiefen des Wettersteinkalkes hinabsetzen“ ([52], S. 103).

W. HAMMER, der einige wulfenitführende Blei-Zinklagerstätten in Nordtirol beschreibt, nimmt ebenfalls eine hydrothermale Mo-Zufuhr an, „nachdem für eine Herleitung des Mo aus der Umgebung keinerlei Anhaltspunkte sich als brauchbar erweisen“ ([16], S. 275).

In seiner größeren Arbeit über die Bleiberger und Kreuther Lagerstätten unterscheidet A. TORNQUIST [55] fünf voneinander zeitlich getrennte hydrothermale Bildungsphasen der Erze“ ([55], S. 76). Die Wulfenitenstehung rechnet er zum Schluß der dritten hydrothermalen Vererzungsphase.

Zur Ermittlung der Herkunft des Mo auf den Blei-Zinklagerstätten hat H. MEIXNER [41] mehrere Markasite und Pyrite von Mieß und einige Markasite und Schalenblenden von Bleiberg chemisch und spektrographisch auf Mo untersucht. Und da sich in ihnen kein Mo hat nachweisen lassen, so spricht sich auch H. MEIXNER für die hydrothermale Bildungsweise des Wulfenits aus, erwähnt jedoch einschränkend: „Es erscheint sehr merkwürdig, auf so vielen Bleiglanzlagerstätten aller Kontinente nach der „eisernen Hutbildung“ eine ganz jugendliche Mo-Förderung annehmen zu müssen“ ([41], S. 134).

Ebenfalls für eine späte hydrothermale Zufuhr von Mo, gemeinsam mit den letzten Bleiglanzausscheidungen, hat sich H. HOLLER [19—21] nach eingehenden geologischen und tektonischen Untersuchungen der Kreuther und Bleiberger Lagerstätten entschieden. Seine Ansichten werden später auf S. 706 näher besprochen.

Auf die Arbeiten von E. DITTLER zurückgreifend, äußert H. SCHNEIDERHÖHN in seinem großen Lehrbuch der Erzlagerstättenkunde [53] die Ansicht, daß „in der allerjüngsten Mineralisierungsphase Molybdän (und vielleicht auch Phosphor und Vanadium) in Spuren zugeführt wurden“. Diese Lösungen „konnten im Bereich des tieferen Grundwassers die Erze, insbesondere den Bleiglanz angreifen“ unter Bildung des sehr schwer löslichen Bleimolybdats ([53], S. 586).

Im Gegensatz zu den Ansichten der genannten Autoren meint P. KRUSCH neuerdings, daß „keine Veranlassung besteht, die Mo-Komponente aus der Tiefe aufsteigen zu lassen“ ([37], S. 39). Er erwähnt zwar, daß „Mo in den durch Oberflächenwasser entstandenen Bildungen viel häufiger ist, als man im allgemeinen annimmt“ ([37], S. 24), ohne jedoch die eigentliche Mo-Quelle des Wulfenits anzugeben.

Durch die schwerwiegenden Einwände von P. KRUSCH und auch durch das von H. MEIXNER geäußerte, vorher angeführte Bedenken wurde die Frage nach der Quelle des Mo im Wulfenit erneut umstritten. Verfasser hatte sich daher die Aufgabe gestellt (Sommer 1944), mittels geochemischer Untersuchungen die Herkunft des Mo im Wulfenit der alpinen Blei-Zinklagerstätten zu klären. Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen stellte sich auch die Frage nach der Quelle des V, As, Cu und Cr ein, da diese Elemente ebenfalls im Wulfenit enthalten sind. Cr konnte allerdings nur in 1 von 6 Wulfenitproben nachgewiesen werden (S. 698).

Vanadium kommt auf einigen alpinen Blei-Zinklagerstätten außerdem im Vanadinit und Descloizit vor. Und da hier beide Mineralien in genetischer Hinsicht dem Wulfenit gleichwertig sind und in ihnen ferner noch geringe Ni-Gehalte nachgewiesen werden konnten, so sind die geochemischen Untersuchungen über die Entstehung dieser drei Mineralien aufs engste mit der Frage nach der Herkunft der Elemente Mo, V, As, Cr, Cu und Ni verbunden. Entsprechend dem viel häufigeren Vorkommen des Wulfenits gegenüber Vanadinit und Descloizit auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten stehen in dieser Arbeit die Untersuchungen über den Wulfenit und über die Herkunft des Mo im Vordergrund.

Von den verschiedenen wulfenitführenden Blei-Zinklagerstätten der Alpen wurden nur die Lagerstätten von Bleiberg, Mieß und Dirstentritt/Nordtirol in die vorliegenden Untersuchungen einbezogen, da nur sie allein für den Verfasser während der Kriegszeit befahrbar waren. Es sind aber die alpinen Blei-Zinklagerstätten in den Wettersteinkalken einschließlich ihrer Sekundärminerale genetisch so nah verwandt, daß die Untersuchungsergebnisse an den drei genannten Lagerstätten auch für die übrigen Lagerstätten gelten können.

## II. Geologischer Überblick.

Die meisten und größten der zahlreichen alpinen Blei-Zinklagerstätten der Trias — es sind weit über fünfzig verschiedene, heute aber größtenteils aufgelassene Bergbaue bekannt — treten in den oberen Partien des Wettersteinkalkes auf, sowohl in den Südalpen als auch im nördlichen Alpengebiet. Die wichtigsten liegen in Kärnten (Bleiberg und Kreuth), auf nordjugoslawischem Gebiet (Mieß) und in den norditalienischen Alpen (Raibl).

Die wulfenitführende Blei-Zink-Erzzone Kärntens und Nordjugoslawiens erstreckt sich in einem langen westöstlichen Zuge durch die Gailtaler Alpen und die Karawanken. Westlich von Dellach, Drautal, beginnend, verläuft sie über Kreuth-Bleiberg, dann weiter ostwärts von Villach über Windisch-Bleiberg, den Obir und Petzen zum Ursula-Berg an der Grenze Kärntens und Steiermarks.

Die großen Lagerstätten von *Bleiberg* und *Kreuth* bilden in den Gailtaler Alpen ein durch eine Querverwerfung auf wenige Kilometer getrenntes reiches Vorkommen im Erzberg, nördlich vom Bleiberger Bruchtal verlaufend. Der alte Bergmannsort *Bleiberg* ist 12 km westlich von *Villach* entfernt. Etwa 4,5 km westlich von *Bleiberg* liegt *Kreuth*. Während in der Bleiberger Lagerstätte der Bleiglanz das weitaus vorherrschende Erz ist und sich hier reichlich Wulfenit vorfindet, überwiegen in der Kreuther Lagerstätte die Zinkerze. Ebenfalls im Gegensatz zu *Bleiberg* ist in *Kreuth* der Wulfenit nur untergeordnet vorhanden.

Die Mo-reichste Lagerstätte der Alpen liegt im Bergbaugebiet von *Mieß* [14], südlich der Ortschaft *Mießdorf*, die etwa 8 km südwestlich von *Prävali*, Bahnstation der Strecke *Klagenfurt—Marburg*, entfernt ist. Unweit von *Mießdorf* befindet sich in südwestlicher Richtung ein ähnliches Erzrevier, das vom *Petzen* bei *Schwarzenbach*. Weiter westlich hiervon liegt das ebenfalls wulfenitführende Erzrevier vom *Obir* bei *Eisenkappel*.

Die wichtige Lagerstätte von *Raihl* [57] tritt südlich dieser Erzzone in Norditalien auf, etwa 35 km südwestlich von *Villach*. Sie enthält mehr Zinkals Bleierze und ist ausgesprochen arm an Wulfenit.

Eine weitere alpine Zink-Bleilagerstätte befindet sich bei *Auronzo*, östlich vom *Monte Cristallo* in den Dolomiten, etwa 25 km Luftlinie östlich von *Cortina d'Ampezzo* entfernt. Hier kommen vor allem Galmei und Bleiglanz im Dolomit der unteren Trias nahe dem Liegenden der Trias-Schiefer vor [58]. Wulfenit ist von dieser Lagerstätte nicht bekannt. Dagegen beschreibt E. REPOSSI Wulfenit in sehr kleinen honiggelben oder orangeroten Kristallen bis 1 mm Größe von der *Gaeta-Grube* am *Como-See* [49]. Diese Lagerstätte, welche „am häufigsten Markasit und Pyrit mit Bleiglanz und Zinkblende“ enthält, liegt im unteren Niveau der dolomitischen Masse der Mitteltrias. Der Wulfenit tritt hier nur selten auf. „Das Eisenbisulfid bildet eine große, dicke Bank.“

In den Wettersteinkalken *Nordtirols* liegt die Mo führende Blei-Zinklagerstätte *Dirstentritt*, nordöstlich von *Nassereith* [37, 16]. Dieser Ort ist 11 km (in nordöstlicher Richtung) von der nächsten Bahnstation *Imst*, Bahnstrecke *Innsbruck—Feldkirch*, entfernt.

Unweit *Imst* sind am *Tschirgant*, ebenfalls im Wettersteinkalk, Blei- und Zinkerze gewonnen worden (Bergbau *Karrösten*). „Der Wulfenit vom *Tschirgant* stimmt in seiner kristallographischen Ausbildung mit jenem von *Bleiberg* und *Mieß* überein“ ([16], S. 274).

Weitere kleinere Blei-Zinkerze im *Nassereith-Imster Revier*, zum Teil auch wulfenitführend, sind von M. v. ISSER [24, 25], W. HAMMER [16], B. GRANIGG [15], E. CLAR [10], P. KRUSCH [37], E. VETTERS [60] und v. KLEBELSBERG [30] erwähnt worden.

E. CLAR gibt an ([10], S. 333), daß über vierzig durchwegs gefristete Blei-Zinkbergbaue in den nordalpinen Kalkalpen bekannt sind. Die von ihm näher untersuchte Blei-Zinklagerstätte *St. Veit* bei *Imst* (*Nordtirol*) liegt im anisischen Muschelkalk und führt, wie fast alle alpinen Lagerstätten dieser Stufe, keinen Wulfenit.

Wulfenit kommt bemerkenswert reichlich in der nicht mehr zugänglichen Blei-Zinklagerstätte im *Höllental* bei *Garmisch* vor [52]. Die sehr unregelmäßig

verteilten Erze treten hier nach P. KRUSCH ([37], S. 25) an der Grenze der unteren dolomitischen und der oberen kalkigen Partie des Wettersteinkalkes auf.

H. LAUBMANN erwähnt Wulfenit als Gelegenheitsfund von der Blei-Zink-lagerstätte vom Riedboden am Fuße des Riedberges, am Ostabhang der Arnspitze bei Mittenwald ([38], S. 10).

Die Blei-Zinklagerstätte am Rauschenberg bei Inzell im südöstlichen Bayern ist von J. KNAUER neuerdings genetisch untersucht worden [31]. Nach H. LAUBMANN ([38], S. 10) kommt hier auch Wulfenit vor. Verfasser konnte an einem Handstück vom Rauschenberg aus der Oxydationszone neben verwitterten Zinkerzen Ilsemanit und in den derben, dichten, rötlichen, Zn-reichen Verwitterungsprodukten Vanadin feststellen. Weitere „ähnliche Erzvorkommen von geringerer Bedeutung“ aus den Wettersteinkalken Oberbayerns und des Allgäus werden von H. LAUBMANN angeführt ([38], S. 10).

Einige nordalpine Blei-Zinklagerstätten in *anisischen* Kalken werden von VETTERS ([60], S. 146/147) bei Innsbruck und an der Trist, sowie in Niederösterreich und Oberösterreich genannt, ferner von B. GRANIGG [15] und V. KLEBELSBERG ([30], S. 51).

Die Gestalt der einzelnen Erzkörper bei den erwähnten Lagerstätten wechselt auffallend stark, sogar innerhalb einer Lagerstätte. Am häufigsten treten die Blei-Zinkerze als typisch ausgebildete Verdrängungen schlauch- und säulenförmig auf. Doch auch Spalten und Gänge, sowie Putzen und Nester und sogar lagerförmige Erzkörper sind bekannt, wie zuweilen in *Kreuth* und besonders in *Radnig* westlich von *Kreuth-Bleiberg* [5]. Bei den Erzsclhäuchen und Erzröhren in *Mieß*, wo nach GRANIGG nur dieser Typus bekannt ist, „tritt oft schon nach 30—40 m flacher Teufe, oft noch früher, die Vertaubung ein“ ([14], S. 181).

Aber nicht nur die Form der Erzkörper, auch das Mengenverhältnis der Haupterze Zinkblende, Schalenblende und Bleiglanz ist bei den einzelnen Lagerstätten sehr unterschiedlich. In manchen überwiegt Bleiglanz oder ist fast ausschließlich vertreten, in anderen Lagerstätten herrschen Zinkblende und Schalenblende vor oder es sind Bleiglanz und Zinkerze in ungefähr gleichen Mengen vorhanden. Es ist genetisch beachtenswert, daß Bleiglanz vor allem dann dort das Haupterz bildet, wo vorwiegend diskordante Erzkörper auftreten.

Die Nebengesteine der Blei-Zinklagerstätten sind in den im Schrifttumsverzeichnis angeführten Arbeiten beschrieben worden, besonders eingehend von H. HOLLER, der sich mit der Stratigraphie des erzführenden Kalkes (ladinische Stufe) von *Kreuth* und *Bleiberg* ausführlicher befaßt hat [20, 21].

Für die meisten Lagerstätten sind die dunklen Carditaschiefer (karnische Stufe), dem Tonschieferhorizont der Raibler Schiefer entsprechend, in mehrfacher Hinsicht bedeutungsvoll. Die unmittelbar über dem Wettersteinkalk auftretenden Carditaschichten bestehen in *Mieß* und *Bleiberg* aus fossilreichen, dünnplattigen, durch bituminöse Substanzen schwarz gefärbten, meist weichen Schiefern. In der hangenden Grenzschiefer befindet sich in *Bleiberg-Kreuth* nach H. HOLLER eine harte Sandsteinbank, während in der liegenden Grenzschiefer eine schwefelkiesführende schwarze Oolithbank auftritt. J. KNAUER ([31], S. 9 oben) beschreibt die Raibler Schichten vom Rauschenberg als eine „Reihe von Sandsteinen, Mergeln, Schiefern, Kalksteinen, Dolomiten und Rauhwacken“.

H. HOLLER hebt hervor, daß die Carditaschichten bei der tektonischen Beanspruchung als Gleitmittel gedient haben. Ihre Mächtigkeit ist stärkeren Schwankungen unterworfen; sie beläuft sich nach ihm in schwächer gestörten Gebieten von Kreuth und Bleiberg auf 20—25 m. Die schwefelkiesführende Oolithbank ist hier, ebenfalls nach HOLLER, etwa 0,1—0,5 m mächtig.

Der Schwefelkies tritt in dieser Oolithbank sowohl in Form kleiner dichter bis feinkörniger Linsen und Knollen von wechselnder Größe (Zentimeter und Dezimeter) auf und auch in kleinen oft rundlichen oder gestreckten, manchmal wurmförmig gekrümmten Ansammlungen. Von dichter oder feinkörniger Struktur, lassen sie schon makroskopisch häufig einen schaligen Aufbau als Ausdruck einer reliktschen Gelstruktur erkennen. Im Schrifttum werden solche Schwefelkiesanreicherungen der Oolithbank häufig irrtümlich als Markasit angegeben. Außer diesen primären Pyriten, die zweifellos eine syngenetische Bildung aus sedimentären Sulfidgelen darstellen (S. 703) und nur wenig Markasit führen (S. 705), gibt es, besonders in Mieß, auch kleine, vereinzelt oder in Gruppen auftretende Pyritwürfel, die als Neubildung durch Umlagerung der Gelpyrite innerhalb der Oolithbank anzusehen sind. Nur ausnahmsweise ist der dichte bis feinkörnige Schwefelkies in dünnen Lagen angereichert.

Schon bei seiner ersten Befahrung der Bleiberger Gruben (Sommer 1944) hat Verfasser unter Berücksichtigung des chemischen Stoffbestandes der kiesführenden Mergelschiefer vermutet, daß in dieser schwefelkieshaltigen, bituminösen Oolithbank die eigentliche Quelle des im Wulfenit enthaltenen Molybdäns zu suchen sei. Bekanntlich zeichnen sich derartige Schiefer durch beachtliche Mo-Gehalte aus. Die schwefelkiesführende Zone der Carditaschichten wurde deswegen besonders eingehend beachtet und sowohl chemisch als auch erzmikroskopisch näher untersucht.

Wie erwähnt, bildet die Oolithbank das normale Hangende des Wettersteinkalkes. In tektonisch stärker beanspruchten Gebieten sind weichere Anteile der Carditaschicht „gangartig“ in den Erzkalk hineingequetscht oder mit ihm mannigfach verknettet.

Die meisten Autoren haben die Oolithbank als wasserundurchlässige Stauschicht für die aus der Tiefe aufsteigenden hydrothermalen Erzlösungen angesehen. Sie haben damit zu erklären versucht, daß die Blei-Zinkerze meistens in der Nähe dieser Schicht, also im oberen Wettersteinkalk, auftreten. Doch gilt dies durchaus nicht allgemein für die Blei-Zinklagerstätten der Trias. H. HOLLER erwähnt ([21], S. 257), daß in Kreuth und Bleiberg die Wasserundurchlässigkeit dieser Oolithbank nicht allein für das lokal begrenzte Auftreten der Erze dicht unterhalb von ihr heranzuziehen sei. Er führt den Hauptgrund der Erzanreicherungen in den oberen Anteilen des Wettersteinkalkes auf tektonische Ursachen zurück.

Die nächst jüngere Schichtfolge der Carditaschiefer sind die dunklen, mehr oder minder bituminösen Dolomite der norischen Stufe, der Hauptdolomit, auch Stinkstein genannt.

Bezüglich der tektonischen Verhältnisse hebt H. HOLLER hervor, „daß die Tektonik des Bleiberger Gebietes in allen ihren Grundzügen schon vorhanden war, als die Vererzung einsetzte“ ([20], S. 71).

Nach P. KRUSCH ([37], S. 31) ist „allen Mo-Lagerstätten die Verknüpfung mit tektonischen Linien gemeinsam. Die Hauptblätter am Höllental und bei Dirstentritt sind jünger als die primären Erze. Ihre Verknüpfung mit der Erzlagerstätte beruht darauf, daß die Erzzone schwache Stellen in der Erdkruste darstellen, welche bei neuen tektonischen Bewegungen bevorzugt wurden.“ Danach wären die Lagerstätten wenigstens zum Teil *vor* den „neuen tektonischen Bewegungen“ entstanden.

Von den Blei-Zinkerzen der genannten Lagerstätten wird fast allgemein eine hydrothermale Bildungsweise durch Verdrängung des Kalksteines angenommen [55]. H. SCHNEIDERHÖHN rechnet sie zu den telethermalen metasomatischen Blei-Zinklagerstätten ([53], S. 579) bzw. zu den Verdrängungslagerstätten der apomagmatischen, meso- bis epithermalen Blei-Zinkerzkörper ([54], S. 93 u. 94).

Von den neueren Autoren hat nur J. KNAUER sich gegen die hydrothermale Bildungsweise der alpinen Blei-Zinkerzlager geäußert [31]. Nach ihm sollen die Erze aus den hangenden Raibler Schichten, wo sie primär syngenetisch entstanden seien, bei entsprechender Grundwasserbewegung ausgelaugt und in den tiefer gelegenen Wettersteinkalk verlagert worden sein.

Verfasser hat neue geologische und geochemische Unterlagen zur Bildungsweise der alpinen Blei-Zinklagerstätten der Trias gewonnen. Danach wären die *lagerförmig* auftretenden, *prätektonischen* Blei-Zinkerze der anisischen, ladinischen und karnischen Stufe als syngenetische Bildungen in Verbindung mit submarinen Thermien anzusehen, und zwar als Auswirkungen der in jeder dieser Stufen auftretenden vulkanischen bzw. subvulkanischen Erscheinungen. Die epigenetischen *posttektonischen* Blei-Zinkerzlagerstätten der Trias sind vielleicht durch Umlagerungen der syngenetischen Erze hervorgegangen. Es wird darüber in einer späteren Arbeit ausführlicher berichtet. Für die vorliegende Untersuchung genügt der Hinweis, daß die alpinen Blei-Zinkerzlagerstätten der Trias älter sind als die Wulfenitbildung.

### III. Das Auftreten des Wulfenits.

Auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten der Trias kommt der Wulfenit in größeren Mengen nur in den PbS-reicheren Lagerstätten der ladinischen Stufe vor, so besonders in Mieß, Bleiberg, Dirstentritt und im Höllental bei Garmisch. Wo aber die Zinkerze weitaus vorherrschen, wie z. B. in Kreuth, da ist Wulfenit sehr untergeordnet oder, wie in Raibl, nur als Seltenheit vorhanden.

Im allgemeinen auf die Oxydationszonen seiner Lagerstätten beschränkt, verhält sich der alpine Wulfenit dem Auftreten, der kristallographischen Ausbildung und Farbtonung nach auffallend verschiedenartig sogar innerhalb ein und derselben Lagerstätte. Auf die Färbung — rotgelb, lichtgelb bis weiß — wird auf S. 699 näher eingegangen.

Der Habitus der Wulfenitkristalle auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten ist teils dicktafelig oder dünntafelig bis blättrig, teils gedrunken pyramidal oder spitz pyramidal. In Bleiberg überwiegt der tafelige Habitus ([34], S. 403). Spitze Pyramiden von Ca-reichen Wulfeniten aus der Kreuther Lagerstätte sind kristallographisch von ZEPHAROVICH ([62], S. 583) untersucht worden. Dünne Tafeln oder Blätter sind zuweilen, besonders bei den jüngsten Bildungen zu zelligen Gruppen vereinigt. Die Beziehungen zwischen der Kristallgestalt

und dem Bildungsalter der alpinen Wulfenite hat W. WOLSEGGER [61] zu deuten versucht.

Man findet den Wulfenit auf den alpinen Lagerstätten bald in größeren Massen angehäuft, bald in geringen Mengen oder sogar nur vereinzelt, hier in gut ausgebildeten Kristallen, dort in festen oder losen, mittel- bis grobkörnigen Aggregaten, doch auch von erdiger Beschaffenheit oder als kryptokristalline Überzüge auf Kalkstein. Als lockere, körnige Füllmasse von Spalten und Taschen, offenbar durch Oberflächengewässer dorthin mechanisch eingespült, ist der Wulfenit an manchen Fundstellen in reichlichen Mengen anzutreffen, so z. B. in Mieß.

Sehr häufig kommt der Wulfenit als Überkrustungen auf Kalk, Bleiglanz, Cerussit, Limonit oder Molybdänocker vor. Der Bleiglanz ist dann oft durch Anätzung matt und rauh oder sogar löcherig angefressen. Doch ist er dies manchmal auch dort, wo kein Wulfenit auftritt. Zuweilen trifft man zwischen Bleiglanz und den Wulfenitkrusten eine bis 1 cm dicke Limonitschicht an. DITTLER bemerkt dazu, daß man „bei genauerem Zusehen zwischen Wulfenit und dem Bleiglanz mitunter eine Schicht von  $\text{PbCO}_3$  bemerkt“ ([11], S. 161).

Beachtenswert ist das Auftreten des hellgelb gefärbten Wulfenits in kleineren Putzen und Nestern, Äderchen und feinen Schnüren im hellen Kalk abseits von den eigentlichen Bleiglanzvorkommen, zuweilen selbständig ohne Bleiglanz ([12], S. 333).

Das Auftreten des Wulfenits in der Lagerstätte von Mieß haben GRANIGG und KORITSCHONER beschrieben und die Altersbeziehungen dieses Minerals zu den jungen Kalkspatbildungen behandelt ([14], S. 189).

P. KRUSCH bemerkt über das Vorkommen des Wulfenits in der Dirstentritter Lagerstätte ([36], S. 28): „In unmittelbarer Nähe der Erzblätter treten in Nestern, Linsen und Trümmern Schwarz-, Weiß- und Gelbbleierz auf.“ Es handelt sich bei ihnen „um Oxydationserze, welche durch Einwirkung von Tageswässern auf Sulfide entstanden sind“. Wulfenit ist hier als jüngste Bildung zu erkennen. Er tritt „da am häufigsten auf, wo die ganze erzführende Kalkmasse durch nachträgliche Gebirgsbewegungen in größerer Mächtigkeit in eine Reibungsbrekzie verwandelt wurde“, so daß die deszendente Lösungen leichteren Zugang gehabt haben.

In der Arbeit von W. HAMMER findet sich eine kurze Beschreibung über das Auftreten des Wulfenits von Dirstentritt ([16], S. 272 u. 276).

Als Mineral der Oberflächenzone — ganz junge Bildungen kommen sogar auf dem Versatz des alten Mannes vor — ist der Wulfenit vorwiegend auf den oberen Anteilen der Lagerstätten anzutreffen; nach der Tiefe zu nimmt er in der Regel rasch ab. Bei einigen ausnahmsweise tiefer gelegenen Wulfenitvorkommen läßt sich feststellen, daß hier Oberflächengewässer auf Spalten in größere Teufen haben eindringen können. Die lokale Verteilung der Oxydationsminerale auf tiefere Zonen der Lagerstätte von Mieß haben GRANIGG und KORITSCHONER bei der Besprechung von Teufenunterschieden auf die unregelmäßige Wasserführung des Erzkalkes als Folge der karsthydrographischen Verhältnisse gedeutet ([14], S. 191).

An Vanadinmineralien sind auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten zuweilen Vanadinit und Descloizit [18, 19] beobachtet worden, meistens in feinen

Überkrustungen auf Kalk. HIMMELBAUER erwähnt, daß in Bleiberg auf der Grube Stephanie „sowohl 1906 als auch 1907 ein ziemlich reichliches Vanadinitvorkommen angefahren wurde“ ([18], S. 492). Doch ist der Wulfenit auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten sehr viel häufiger vertreten als die genannten V-Mineralien. Die Hauptmenge des in Bleiberg und Mieß vorhandenen V ist vermutlich im Wulfenit enthalten, der nach dem spektrochemischen Analysenbefund bis 0,8% V aufweist (S. 698).

Das Element Arsen ist auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten nicht in einem eigenen Mineral vertreten, sondern im Wulfenit (0,1—0,7%) und in manchen Zinkblenden, in der Schalenblende und im Markasit enthalten.

Cr konnte bisher nur in einem einzigen Wulfenit von Bleiberg mit 0,003% festgestellt werden. Die Analyse von Vanadinit zeigte 0,03% und die von Descloizit 0,1% Cr an.

#### IV. Spektrographische und chemisch-analytische Bestimmungen.

Bei den meisten der 57 untersuchten Mineral- und Gesteinsproben kam es auf Gehaltsbestimmungen von der Größenordnung  $10^{-1}$  bis  $10^{-3}$  Gew.-% an. Die Anwendung der spektrochemischen Methode nach MANNKOPFF (und PETERS) im Kohlelichtbogen [40, 45—48, 51], welche für die Mineral- und Gesteinsanalyse viele Vorteile bietet, konnte hier jedoch nicht in allen Fällen erfolgen, einmal deswegen nicht, weil infolge der Kriegsverhältnisse nur zeitweise Quarz-Spektrographen<sup>1</sup> zur Verfügung standen, zum anderen wegen der ungünstigen Nachweisbarkeitsgrenze für P, Zn und As im gewöhnlichen Kohlebogen. Einige Proben mußten daher chemisch-analytisch nach bekannten Verfahren [13, 35, 50] ausgeführt werden.

Die spektrographischen und chemisch-analytischen Untersuchungen hatten mehrere Teilaufgaben zu lösen. Zunächst war der Wulfenit auf „Spurenelemente“ zu prüfen in der Erwartung, aus ihnen einige Hinweise auf seine Bildungsart und die Herkunft seines Stoffbestandes zu erhalten.

Tabelle 1. *Analysen von Wulfenit (Nr. 1—6), Vanadinit (Nr. 7) und Descloizit (Nr. 8).*

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Mo . . . . .	+	+	+	+	+	+	—	0,02
V . . . . .	0,8	0,8	0,3	0,1	0,02	0,2	+	+
As . . . . .	0,7	0,5	0,1	0,1	0,7	0,5	—	—
Ca . . . . .	0,15	0,35	1,5	0,15	0,007	> 5	0,85	> 5
Mg . . . . .	0,5	0,06	0,18	0,013	0,03	0,4	0,006	0,8
Fe . . . . .	0,005	0,005	0,05	0,03	0,005	—	—	0,2
Ni . . . . .	—	—	—	—	—	—	0,01	0,03
Mn . . . . .	0,008	—	0,05	0,008	0,001	0,001	—	0,01
Cu . . . . .	0,001	0,005	0,01	0,003	0,001	—	0,005	0,05
Cr . . . . .	—	—	—	—	—	0,003	0,03	0,1
Al . . . . .	0,045	0,045	0,15	0,05	0,0005	0,06	0,6	0,6
Si . . . . .	0,05	0,1	1,5	0,4	0,15	0,05	0,03	> 5

Nr. 8 enthält Na mit mehr als 1% und K mit weniger als 0,1%.

<sup>1</sup> Den Optischen Werken C. A. Steinheil, München, bin ich für ihr freundliches Entgegenkommen, mir einen Quarz-Spektrographen für diese Untersuchungen zu überlassen, sehr zu Dank verpflichtet. Auch Herrn Kollegen Dr. W. ROLLWAGEN möchte ich für seine stets hilfsbereite Beratung bei einigen spektralanalytischen Aufgaben bestens danken, ebenso Herrn O. LEUCHS für zahlreiche spektrographische Kontrollanalysen.

Der spektrochemische Analysenbefund von 6 verschiedenen Wulfeniten ist in der Tabelle 1 zusammengestellt. Die Gehaltsbestimmungen (Gew.-%) erfolgten bei V, As und Ca unter Anwendung homologer Linien durch visuelles Vergleichen mit entsprechend zusammengesetzten *Testaufnahmen aus einer Mischung von  $\text{MoO}_3$  und  $\text{PbO}$*  als Grundsubstanz. Die Gehalte der übrigen Elemente wurden unter Heranziehung von Testaufnahmen aus Eisenoxyd oder Quarz ermittelt. Aber wegen des Einflusses der Grundsubstanz auf die Intensität der Spektrallinien können sie nur als qualitative Annäherungswerte gelten.

#### *Beschreibung der Analysenproben.*

Nr. 1. *Wulfenit von Mieß*. Ein 0,4 cm großer, gelbbrauner Kristall von gedrungen pyramidalem Habitus, auf zum Teil derbem mittel- bis grobkörnigem Wulfenit aufgewachsen.

Nr. 2. *Wulfenit von Mieß*. Ein 1 cm breiter, dicktafeliger, gelbbrauner Kristall aus einer mittel- bis grobkörnigen Kristallansammlung.

Nr. 3. *Wulfenit von Bleiberg*. Derb, feinkörnig, gelb. Handstück ist von derbem mittel- und grobkörnigem, milchig-weißem Kalkspat durchwachsen, stellenweise mit dichtem hellgrauem Kalkstein.

Nr. 4. *Wulfenit von Mieß*. Tafeliger rötlich gelber Kristall, 0,7 cm breit und 0,12 cm dick, auf hellgrauem Kalkstein.

Nr. 5. *Wulfenit von Bleiberg*. Handstück besteht aus hellrötlichgelben, dünnblättrigen Kristallen verschiedener Größe mit grauen Kalksteinbruchstücken. Diese werden von Wulfenit verkittet. Probe stammt von einem 0,6 cm breiten und 0,08 cm dünnen Kristall.

Nr. 6. *Wulfenit von Bleiberg*. Bläß gelbliche, sehr dünne, zellenartig angeordnete Kristallblätter auf einer Kalksteinkluftfläche.

Nr. 7. *Vanadinit von Bleiberg*. Kleine (1–2 mm) Einzelkristalle, prismatisch mit Pyramide, braun, auf einer Kluftfläche von grauem Kalkstein.

Nr. 8. *Descloizit von Eisenkappel*. Kleine (etwa 1 mm) pyramidale Kristalle, rotbraun auf einer Kluftfläche von grauem Kalkstein, stellenweise umgeben von einem rötlichen, lockeren, dichten Verwitterungsprodukt.

Abgesehen von der Probe Nr. 3 sind nur „lupenreine“ Kristalle ausgewählt worden. Ihre großen Gehaltsschwankungen deuten auf uneinheitliche Bildungsakte (schwankende Konzentrationsverhältnisse) hin, was mit dem überaus wechselvollen Auftreten dieses Minerals übereinstimmt (S. 696).

Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, weisen die alpinen Wulfenite neben Ca, Mg und anderen Elementen beachtliche Gehalte an V und As auf. Der Ca-Gehalt der Analyse Nr. 3 ist zum größeren Anteil auf Verunreinigung mit Kalkstein zurückzuführen, während der auffallend hohe Ca-Gehalt der Analyse Nr. 6 im Wulfenit enthalten sein muß, da die Probe äußerlich frei von Verunreinigungen gewesen ist.

Cr konnte bisher nur in einer Wulfenitanalyse (Nr. 6) spektrochemisch nachgewiesen werden.

I. und W. NODDACK ([44], S. 220) geben bei Bleiberger Wulfeniten V-Gehalte über 1 % und Gehalte von Cu mit 0,1 %, von As mit 0,3 %, von Sb mit 0,004 % und von Ge mit 0,005 % an.

Bestimmte Aussagen über die isomorphen Vertretungen im Wulfenit lassen sich erst nach eingehenden kristallchemischen Untersuchungen unter Berücksichtigung der Bindungsart [26, 60], der mikroskopischen Reinheit und synthetischer Versuche geben.

Zur Erklärung der Farbtonung des Wulfenits reichen die bisher ausgeführten Analysen nicht aus. Nur dies ist bestimmt: Cr ist hier offensichtlich nicht die

färbende Ursache. E. DITTLER, der sich eingehend mit der Ursache der gelben und orangeroten Färbung der Wulfenite befaßt hat (DOELTER IV, 2, S. 789 bis 791), bemerkt, daß die „Elemente Cr, V, vielleicht auch Cu die Eigenfarbe stark nach Rot verändern und den roten Farbenton verstärken. Aber die eigentlichen Urheber der Farbe sind sie nicht“, da auch „V- und Cr-freie Wulfenite von roter Farbe bekannt“ sind. Bei den bisher untersuchten alpinen Wulfeniten ist im allgemeinen die Farbe um so deutlicher nach Rot betont, je höher der V-Gehalt ist; doch bildet die Probe Nr. 6 mit 0,2% V und blaßgelblicher Farbe eine Ausnahme. Ob hier der auffallend hohe Ca-Gehalt die Farbwirkung des V aufhebt, müßte erst näher untersucht werden. Die Färbung des Wulfenits ist auch von KOCH ([34], S. 392/393) kurz behandelt worden.

Bei der Vanadinit-Analyse Nr. 7, von kleinen Kristallen ohne anhaftende Fremdsubstanzen ausgeführt, ist der Cr-Gehalt von 0,03% bemerkenswert. Bei der Descloizit-Analyse Nr. 8 beträgt der Cr-Gehalt etwa 0,1%. Die geringen Ni-Gehalte im Vanadinit 0,01% und im Descloizit 0,03% sind auffallend. Im letzteren Mineral konnten ferner geringe Alkaliegehalte spektrochemisch ermittelt werden:  $\text{Na} > 1\%$ ,  $\text{K} < 0,1\%$ .

Die zweite Teilaufgabe der chemischen Untersuchungen bestand darin, die sulfidischen Erze der Blei-Zinklagerstätten, also Bleiglanz, Zinkblende, Schalenblende, Markasit, Pyrit sowie den Wettersteinkalk als das Nebengestein dieser Lagerstätten daraufhin zu überprüfen, ob sie tatsächlich Mo-frei sind, wie im Schrifttum wiederholt angegeben ist ([41], S. 135 und DOELTERs Handbuch der Mineralchemie 4/2, S. 801). Außer auf Mo mußte hier auch auf V, As, Cu, Ni und Cr geachtet werden, um eine mögliche Herkunft für diese Elemente ausfindig zu machen.

Von 10 Bleiglanzproben wurden 3 chemisch-analytisch auf Mo untersucht, die übrigen Proben spektrographisch, wobei keines der eben angeführten Elemente nachgewiesen werden konnte.

#### *Beschreibung der Bleiglanzproben.*

Nr. 1. *Bleiglanz, Bleiberg*. Derb, mittel- bis grobkörnig aus einem 3 cm breiten Gang im grauen Kalkstein. Im Gang auch derber, milchig-weißer mittelkörniger Kalkspat.

Nr. 2. Wie Nr. 1. Probe aus einer anderen Stelle des Ganges.

Nr. 3. *Bleiglanz, Kreuth*. Derb, grobkörnig mit wenig derbem, feinkörnigem, zum Teil stengeligem Markasit, der als dünner Saum zwischen Bleiglanz und derbem, grobkörnigem, weißem Baryt auftritt.

Nr. 4. *Bleiglanz, Mieß*. Derb, mittelkörnig, tektonisch stark beansprucht.

Nr. 5. Wie Nr. 4, Probe von einer anderen Stelle des Handstückes entnommen.

Nr. 6. *Bleiglanz, Bleiberg*. Etwa 1 cm großer Kristall [111] auf und in derbem, grobkörnigem, milchigem Baryt. Matte Kristallflächen, angeätzt, unscharfe Kanten, eingedrückt, treppenartiger Aufbau aus Subindividuen.

Nr. 7. *Bleiglanz, Mieß*. Derb, grobkörnig, tektonisch beansprucht.

Nr. 8—10. Chemisch-analytische Bestimmungen auf Mo. Die Proben entstammen den Handstücken von Nr. 1, 3 und 4.

Die spektrographischen Aufnahmen von acht Zinkblende- und zwei Schalenblendeproben ergaben weder Mo noch V, jedoch, von den beiden Schalenblenden abgesehen, geringe Cu-Gehalte (0,0005—0,004%). As-Gehalte (um 0,015%) lagen in den Schalenblenden vor. Mit Ausnahme der drei ersten Proben (Nr. 1 bis 3 der Mineralbeschreibung am Schluß dieses Absatzes), deren spektro-

graphische Aufnahmen kein As aufwiesen, zeigten die Zinkblendeproben As-Gehalte von 0,001—0,008% an. Die drei ersten Zinkblendeproben nehmen auch hinsichtlich ihrer Gehalte an Fe, Mn, Cd und Pb eine Sonderstellung ein. Sie enthalten beträchtlich weniger Fe als die übrigen Zinkblendeproben (mit einer einzigen Ausnahme), dagegen beachtlich mehr Mn, deutlich mehr Cd und kein Pb. Diese auffallenden Gehaltsunterschiede dürften genetisch bedingt sein. Wie auf S. 696 erwähnt, liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei den ersten drei Zinkblenden, die von einem lagerartigen Vorkommen aus Kreuth stammen, um primär syngenetische Bildungen handelt, während die anderen in diskordanten Spalten und Schläuchen auftretenden epigenetischen Zinkblenden und Schalenblenden durch Umlagerung der syngenetischen Zinkblende entstanden sind. Das As der epigenetischen ZnS-Bildungen ist sehr wahrscheinlich aus den hangenden Carditaschichten zugeführt worden, wo dieses Element angereichert vorkommt (S. 703). Die hier erwähnten Zinkblende-Analysen werden zusammen mit über 250 ZnS-Analysen in einer größeren Arbeit zur Geochemie der Zinkblende veröffentlicht.

#### *Beschreibung der ZnS-Proben.*

Nr. 1. *Zinkblende von Kreuth.* Derb, dicht bis feinkörnig, hell und schwach gelblich, im Kalkstein. Lagerförmiges Vorkommen.

Nr. 2. *Zinkblende von Kreuth.* Wie Probe Nr. 1, aber von einem anderen Handstück.

Nr. 3. *Zinkblende von Kreuth.* Ähnlich wie Probe Nr. 1, jedoch feinkörnig mit etwas dichtem bis feinkörnigem Bleiglanz und mehr Kalkstein durchsetzt. Handstück nicht so frisch wie bei Nr. 1, schwach angewittert.

Nr. 4. *Zinkblende von Bleiberg.* Derb, feinkörnig, gelbbraun neben derbem, grobkörnigem, milchig weißem Kalkspat. Im Handstück auch Schalenblende und derber, grobkörniger, milchig-weißer Baryt.

Nr. 5. *Zinkblende von Bleiberg.* Probe wie vorher, von einer anderen Stelle des Handstückes entnommen.

Nr. 6. *Zinkblende von Kreuth.* Derb, fein- bis mittelkörnig, gelbbraun, ringelerzartig um Bleiglanz. Das Handstück besteht vorwiegend aus derbem, mittel- bis grobkörnigem Bleiglanz und derbem, milchig-weißem, mittel- und grobkörnigem Kalkspat, der das Handstück in Adern durchsetzt. Analysenprobe wurde den ZnS-Anteilen zwischen PbS und  $\text{CaCO}_3$  entnommen.

Nr. 7. *Zinkblende von Kreuth.* Wie Nr. 6 von einer anderen Stelle des Handstückes.

Nr. 8. *Zinkblende von Bleiberg.* Derb, mittelkörnig, hell bräunlichgrau neben derbem, grobkörnigem Bleiglanz und derbem, grobkörnigem, milchig-weißem Baryt.

Nr. 9. *Schalenblende von Kreuth.* Derb, dicht, bräunlichgrau, neben derbem, grobkörnigem Kalkspat und etwas derbem, mittelkörnigem Bleiglanz.

Nr. 10. *Schalenblende von Kreuth.* Probe ähnlich der Nr. 9, außerdem im Handstück derber, grobkörniger Baryt.

In den beiden spektrographisch untersuchten Markasiten und ebenso in den beiden Pyritproben — die Beschreibung der Proben befindet sich am Schluß dieses Absatzes — konnte kein Mo und V, auch kein Ni festgestellt werden. Die Pyrite erwiesen sich als As-frei, wogegen in den beiden Markasiten As-Gehalte (um 0,02%) und Ti-Gehalte von etwa 0,008% nachgewiesen wurden. As und Ti dürften aus der hangenden Carditaschicht stammen, wo sie angereichert vorhanden sind (S. 703). Wahrscheinlich sind sowohl der Markasit als auch der Pyrit innerhalb der alpinen Pb-Zn-Lagerstätten durch Umlagerung des im Hangenden reichlich vorkommenden Schwefelkieses hervorgegangen.

Die beiden untersuchten Pyrite machten nach Art ihres Auftretens, ihrer Ausbildung und ihres fehlenden Ni-Gehaltes ([17], S. 181) durchaus den Eindruck von jüngsten Bildungen, noch nach der Barytausscheidung entstanden.

### *Beschreibung der $FeS_2$ -Proben.*

Nr. 1. *Markasit von Kreuth.* Derb, feinkörnig, zum Teil stengelig als 0,3 cm dünne Schicht zwischen derbem, grobkörnigem Bleiglanz und derber, grobkörniger, milchig-weißer Kalkspatader.

Nr. 2. *Markasit von Kreuth.* Derb, feinstengelig, zwischen derbem, grobkörnigem, milchig-weißem Kalkspat und derbem, mittelkörnigem Bleiglanz. Im Handstück auch derber grobkörniger Baryt, milchig-weiß.

Nr. 3. *Pyrit von Bleiberg.* Kleine krustenartige Ansammlungen von Pyritkristallen, etwa 0,1 cm {100}, stellenweise mit eingedrückten Flächen und unscharfen Kanten, manchmal treppenartig aufgebaut; mit grobkörnigem Bleiglanz und Baryt.

Nr. 4. *Pyrit von Bleiberg.* Probe ähnlich wie Nr. 3.

Von 6 spektrographischen Analysen des kalkigen Nebengesteines der Erz-lagerstätten zeigten 2 Analysen geringe Mo-Gehalte, und zwar 0,08% und 0,05%, aber kein V. Doch liegt bei ihnen vermutlich kein primärer Mo-Gehalt vor. Im Dünnschliff ließ sich etwas Wulfenit in feinen Schnüren feststellen, so daß eine spätere Einwanderung des Wulfenits anzunehmen ist. Die spektrographischen Aufnahmen dieser beiden Proben zeigten etwas höhere Pb-Gehalte an als die übrigen vier Erzkalkproben, bei denen Pb entweder fehlte oder nur in sehr geringen Mengen um 0,005% vertreten war.

Vier frische, helle Erzkalkproben ohne Sprünge und ohne feine Mineral-äckerchen erwiesen sich spektrochemisch frei von Mo, V, As, Cr, Cu und Ni, so daß das Nebengestein nicht als primärer Träger dieser Elemente anzusehen ist, wenn auch zwei graue Kalksteinproben Mo-Gehalte von je 0,001% anzeigten. Doch enthielten diese tektonisch beanspruchten Kalksteinproben feine Risse und Sprünge, so daß, wie erwähnt, der Gedanke an eine nachträgliche Infiltrierung von Mo-Verbindungen naheliegt.

Von den schwarzen Kalklagen des Wettersteinkalkes von Bleiberg ([21], S. 255) konnten infolge der Zeitverhältnisse keine Proben mehr beschafft werden. Eine Untersuchung dieser Gesteine soll später, bei gegebener Reise-möglichkeit, in Verbindung mit einer regionalen Untersuchung des Wetterstein-kalkes nachgeholt werden, wobei besonders auch auf Pb- und Zn-Gehalte geachtet werden soll.

Nachdem weder in den sulfidischen Mineralien der Blei-Zinklagerstätten noch im Nebengestein primäre Mo- und V-Gehalte mit Sicherheit ermittelt

Tabelle 2. *Schwefelkiesanalysen aus der Oolithbank von Bleiberg und Mieß.*

	1	2	3	4	5	6	7
Mo . . . . .	—	0,001	0,001	0,001	—	—	—
V . . . . .	0,001	0,002	0,003	0,004	0,002	0,0015	—
As . . . . .	0,001	0,005	0,002	0,001	0,005	0,001	—
Mn . . . . .	0,09	0,015	0,05	0,02	0,25	0,01	0,002
Co . . . . .	0,001	0,002	0,003	0,0035	0,003	0,025	—
Ni . . . . .	0,01	0,015	0,02	0,025	0,01	0,02	0,001
Cu . . . . .	0,01	0,01	0,02	0,01	0,03	0,03	0,008
Pb . . . . .	0,1	0,05	0,07	0,03	0,02	0,1	—
Ti . . . . .	0,03	0,03	0,04	0,01	0,03	0,02	0,001

werden konnten, wurden die über dem erzführenden Kalk liegenden Carditaschichten und der Hauptdolomit spektrochemisch untersucht. Von den Schwefelkieseinlagerungen der Oolithbank, die das Liegende der Carditaschicht und somit das normale Hangende des Erzkalkes bildet, wurden 7 spektrochemische Bestimmungen ausgeführt, die in der Tabelle 2 zusammengestellt sind.

### *Beschreibung der Schwefelkiesproben.*

Nr. 1 und 2. *Schwefelkies von Bleiberg.* Derby, dicht.

Nr. 3 und 4. *Schwefelkies von Mieß.* Derby, dicht bis feinkörnig.

Nr. 5. *Schwefelkies von Bleiberg.* Derby, feinkörnig.

Nr. 6. *Schwefelkies von Mieß.* Derby, fein- bis mittelkörnig.

Nr. 7. *Schwefelkies von Mieß.* Einzelne 0,3 cm große Würfel. Neubildungen.

Wegen ihrer Bedeutung als geochemische Leitelemente für die Pyritentstehung sind auch Co und Ni mitbestimmt worden. Sie weisen auf die sedimentäre Bildung der Schwefelkiese (Nr. 1—5) aus Sulfidgelen hin ([17], S. 175ff.). Die bituminöse schwefelkiesführende Oolithbank der Carditaschichten stellt also eine Art von mergeligem „Alaunschieferhorizont“ dar, der aus einem ehemaligen Faulschlammgestein hervorgegangen ist. Somit hat man von vornherein mit nennenswerten Gehalten an Mo, V, Ni, Cr, Ti und anderen Elementen zu rechnen. Der im Vergleich zu den übrigen Analysen viel geringere Ni-Gehalt des Schwefelkieses Nr. 7 rührt davon her, daß dieser Pyrit eine durch Umlagerung der primären Pyrite entstandene Neubildung ist ([17], S. 181). Die höheren Co-Gehalte der Analyse Nr. 6 deuten auf eine stärkere kinetische Beanspruchung hin ([17], S. 179f.).

Wie aus der Analysentabelle 2 hervorgeht, enthalten die syngenetischen Schwefelkiese der Oolithbank, einschließlich ihrer mechanischen Beimengungen, stets geringe Gehalte an V, As, Cu und Ni und stellenweise auch geringe Mo-Gehalte. Doch liegt hier keine Anreicherung von Mo und V vor, da die Mo- und V-Gehalte noch unterhalb ihrer Häufigkeit in der äußeren Silikatkruste der Lithosphäre ([1], S. 1267) mit 0,0015% für Mo und 0,015% für V liegen. Doch As, mit der Häufigkeit 0,0005% ([1], S. 1267), ist in den Schwefelkiesen angereichert.

Entschieden größere Gehalte an Mo und V kommen dagegen im Nebengestein der Schwefelkieseinlagerungen, in der bituminösen Oolithbank der Carditaschichten vor. Von dieser Bank wurden 8 Proben spektrochemisch untersucht, wobei unterschiedliche Mo-Gehalte (0,001—0,03%) ermittelt werden konnten. Sie stimmen teilweise mit denen überein, die R. HUNDT und W. KREBS [22] von thüringischen Alaunschiefern mitgeteilt haben (0,0396—0,008% Mo). Die V-Gehalte der Oolithbank sind nicht so großen Schwankungen unterworfen; sie liegen zwischen 0,015 und 0,05%. In der Tabelle 3 sind die Mittelwerte

*Tabelle 3.*

Nr. 1. Mittel von 8 spektrographischen Analysen der bituminösen Oolithbank von Bleiberg und Mieß.

Nr. 2. Bituminöse Schieferlage aus den Raibler Schichten von Dirstentritt.

	Mo	V	As	Cu	Pb	Mn	Co	Ni	Cr	Ti	Sn
Nr. 1 . .	0,02	0,035	0,015	0,008	0,2	0,25	0,002	0,01	0,008	0,75	0,001
Nr. 2 . .	0,008	0,01	0,005	0,01	0,8	0,05	0,004	0,01	0,002	0,8	0,001

der 8 Proben angegeben. Bemerkenswert sind die Gehalte an Cr, Ti und Pb. Ba wurde in sehr geringen Mengen (um 0,003%), Sr dagegen etwas mehr nachgewiesen.

Der bisher vorliegende Analysenbefund deutet darauf hin, daß die Oolithbank der Carditaschichten als die Quelle oder wenigstens als eine der Quellen für die im Wulfenit, Vanadinit und Descloizit enthaltenen Elemente Mo, V, As, Cr und Cu in Frage kommen kann.

Außer der Oolithbank der Carditaschichten wurden auch die dunkleren Partien des Hauptdolomits spektrographisch auf Mo und V untersucht, da auch bei diesen bitumenhaltigen Schichten von vornherein das Vorhandensein dieser beiden Elemente anzunehmen war. Infolge der Verhältnisse des Krieges und der Nachkriegszeit war es Verfasser nicht möglich, das geplante chemische Profil durch den Hauptdolomit von Bleiberg zu legen. Es konnten bisher nur 3 Proben von verschiedenen dunkler gefärbten Schichten des Hauptdolomits spektrographiert werden, von denen die bitumenärmste kein Mo und nur 0,001% V anzeigte. Die beiden anderen enthielten 0,002 und 0,003% Mo sowie 0,004 und 0,01% V. Verfasser hat bislang in Bleiberg-Kreuth noch keine solche bitumenreiche Schicht des Hauptdolomits gefunden, die dem Seefelder Ölschiefer entspräche. Zum Vergleich wurde eine derartige Schieferprobe von Seefeld/Tirol spektrographiert, worin etwa 0,05% Mo und etwa 0,1% V festgestellt werden konnten. Die bitumenreichen Schichten des Hauptdolomits sind also auch Mo- und V-haltig und können somit ebenfalls als eine der Mo- und V-Quellen für die alpinen Blei-Zinklagerstätten in Betracht gezogen werden.

#### V. Erzmikroskopische Untersuchungen.

Die sulfidischen Erze der alpinen Blei-Zinklagerstätten von Bleiberg und Mieß, also Bleiglanz, Zinkblende, Schalenblende, Markasit und Pyrit, wurden erzmikroskopisch eingehend auf Molybdänglanz untersucht. Doch selbst bei stärksten Vergrößerungen war dieses Mineral nicht festzustellen.

In den Schwefelkiesbildungen aus der Oolithbank der Carditaschichten (S. 695) konnte ebenfalls kein Molybdänglanz beobachtet werden, obwohl in ihnen spektrochemisch Mo-Gehalte um 0,001% ermittelt wurden (S. 702).  $\text{MoS}_2$  ist in diesen Pyriten also entweder submikroskopisch verteilt oder im Pyritgitter isomorph eingebaut, was bei den verhältnismäßig geringen Mo-Gehalten nicht ganz auszuschließen ist. Doch ist auch die dritte Möglichkeit zu beachten, daß das Mo nicht an den Pyrit gebunden ist, sondern in den Bestandteilen des Nebengesteines verteilt ist, die mit dem Schwefelkies innig verwachsen sind. Wahrscheinlich trifft dies auch für die nachgewiesenen V-Gehalte zu, zumal die V-Gehalte der Pyritproben nach dem Ausschlämmen der leichteren Bestandteile geringer werden.

In dem Nebengestein der Schwefelkiesbildungen, der bituminösen Oolithbank, ließ sich erzmikroskopisch kein Molybdänglanz feststellen, auch nicht in der „glaskopffartig struierten“ Form, wie sie P. RAMDOHR im Mansfelder Rücken beachtet hat (SCHNEIDERHÖHN-RAMDOHR, Lehrbuch der Erzmikroskopie, II. Bd., S. 95). In welchen Verbindungen das hier bis 0,03% spektrochemisch nachgewiesene Mo und das bis 0,05% nachgewiesene V vorliegen, konnte noch nicht geklärt werden.

Wie schon erwähnt (S. 695), lassen sich bei den Pyriten der Oolithbank zwei Generationen unterscheiden. Die ältere Generation ist in Bleiberg die häufigere. Die Einzelkörner sind meist unregelmäßig geformt und weisen häufig eine sehr starke Kataklase auf, wobei auch Verdrängungserscheinungen durch Karbonate zu beobachten sind. Andere Pyritkörner lassen eine teilweise erfolgte Ausbildung von Würfelformen erkennen.

Die jüngeren Pyrite, die besonders häufig in Mieß vorkommen, treten in kleinen, seltener bis zu mehreren Millimeter großen Würfeln auf. Manchmal ist das Nebengestein von ihnen wie durchstäubt. Sie treten aber auch vereinzelt auf, besonders die größeren, oder sie sind zu kleinen Gruppen vereinigt. Wie es fast allgemein bei neugebildeten Pyriten der Fall ist ([17], S. 181), sind sie chemisch (S. 703) reiner als die älteren Pyrite, aus denen sie durch Umlagerung hervorgegangen sind.

Die oft schon makroskopisch auffallende Gelstruktur, die nur bei den *älteren* Schwefelkiesbildungen vorliegt, läßt sich im Erzmikroskop deutlich beobachten. Die reliktsche Gelstruktur kommt dadurch zustande, daß die kleinen unregelmäßig geformten Pyritkörner schalenförmig oder nierenartig unter sich und mit Anteilen des Nebengesteines, womit sie oft innig durchwachsen sind, angeordnet sind. Diese *älteren* Pyrite sind aus syngenetischen Eisendisulfidgelen entstanden. Auch ihr Co-Ni-Verhältnis weist auf sedimentäre Bildung (S. 703) hin.

Zusammen mit diesen Pyritansammlungen treten selten einzelne Markasitkörner mit leistenförmiger Ausbildung auf. Nur in einem einzigen von 15 untersuchten Anschliffen dieser älteren Pyritbildungen konnte feinkörniger Markasit als Haupterz festgestellt werden.

Der mikroskopische Untersuchungsbefund an den primären und an den umgelagerten Erzen und Mineralien der alpinen Blei-Zinklagerstätten wird in einer späteren Arbeit über die Entstehung der Lagerstätten von Bleiberg und Kreuth mitgeteilt. Für das Thema der vorliegenden Arbeit sind diese Untersuchungen ohne Bedeutung.

## VI. Zur Herkunft des Mo, V, As, Cr, Cu und Ni.

Die Folgerung aus den spektrochemischen Untersuchungen dieser Arbeit, wonach das im Wulfenit vorkommende Mo zusammen mit V, As, Cr und Cu sehr wahrscheinlich aus den Hangendschichten der alpinen Blei-Zinklagerstätten stammt, bedarf noch einer eingehenden kritischen Behandlung auf der Grundlage der minerogenetischen Verhältnisse dieser Lagerstätten. Denn der chemische Nachweis, daß der Stoffbestand eines Minerals im Neben- oder Hangendgestein angereichert auftritt, ist noch kein Beweis für die lateralsekretionäre Bildungsweise.

Für die Erklärung der Mo-Herkunft im Wulfenit der alpinen Blei-Zinklagerstätten sind die folgenden 4 Möglichkeiten zu überprüfen, die sinngemäß auch für die übrigen soeben angeführten Elemente gelten.

1. Mo ist im letzten Nachhall der Mineralisierung, und zwar noch während der Oxydation des Bleiglanzes zu Weißbleierz, also noch während der eisernen Hutbildung, in Form von Molybdaten *hydrothermal* zugeführt worden.

2. Mo ist in den sulfidischen Erzen der Lagerstätten primär enthalten gewesen.

3. Mo entstammt dem Nebengestein, dem Erzkalk.

4. Mo ist aus höher gelegenen Schichten in Form von Molybdationen durch deszendente Lösungen nachträglich in die eigentlichen Blei-Zinklagerstätten gebracht worden.

Von diesen 4 Möglichkeiten scheidet die erste, welche von A. HIMMELBAUER, B. GRANIGG, E. DITTLER u. a. vertreten worden ist (S. 690f.), von vornherein aus, da sie allzu unwahrscheinlich und durch keinen Befund zu belegen ist. Auch H. HOLLER lehnt diese Erklärung für die Herkunft des Mo ab ([20], S. 76). Wäre man doch sonst zu der merkwürdigen Annahme gezwungen, daß hydrothermale alkalische Lösungen mit Molybdationen noch während der eisernen Hutbildung in die Blei-Zinklagerstätten eingedrungen sind.

Eine weitere Schwierigkeit: Nimmt man für den Wulfenit, Vanadinit und Descloizit eine hydrothermale Bildungsweise an, so wird man diese auch für die Blei-Zinkerze voraussetzen müssen. Die magmatische Restlösung wäre aber zur Zeit der Blei-Zinkerzausscheidung betont sulfidischer Natur bei niedrigen Redoxpotentialen gewesen. Die molybdänsauren und besonders die vanadinsauren Verbindungen weisen aber auf ausgesprochen hohe Oxydationspotentiale während ihrer Bildungszeit hin. Derartig große Unterschiede in den Redoxpotentialen lassen sich nur durch *völlig voneinander getrennte Bildungsakte* erklären. Wären also das Mo und das V mitsamt den Blei-Zinksulfiden aus ein und derselben magmatischen Restlösung zugeführt worden, so hätte das auch für Mo und V nur in sulfidischer Bindung erfolgen können. Andernfalls müßte man eine zusätzliche Magmenquelle annehmen, da ein Hiatus in der Stoffzufuhr aus einer gemeinsamen juvenilen Restlösung den Übergang von niedrigen Redoxpotentialen zu ausgesprochen hohen nicht recht zu erklären vermag. Diese Hinweise auf die Redoxpotentiale deuten also auf eine schärfere *genetische* Trennung zwischen den Blei-Zinksulfiden und den Mo-V-Mineralien hin, wie sie etwa durch die *obere* Grenze des Grundwasserspiegels gegeben ist.

Die zweite zu Beginn dieses Abschnittes angeführte Möglichkeit zur Erklärung der Mo-Herkunft ist zwar naheliegend, steht jedoch im Widerspruch zu dem chemischen Analysenbefund. Wie schon von anderer Seite [41] belegt, und durch neue Untersuchungen (S. 700) bestätigt, ist in den sulfidischen Erzen der Lagerstätten weder Mo noch V nachzuweisen.

Abgesehen vom chemischen Befund kommt die Zinkblende auch aus *paragenetischen* Gründen nicht als primärer Mo-Träger in Frage, weil dann gerade dort der Wulfenit häufiger auftreten müßte, wo außer Bleiglanz viel Zinkerz vorgelegen hat, bzw. in den etwas tiefer gelegenen, nicht oxydierten Anteilen noch vorhanden ist, was aber nicht der Fall ist, so vor allem nicht in der an Wulfenit reichsten Lagerstätte von Mieß.

Auf der Grundlage eingehender geologischer Beobachtungen über die tektonischen Verhältnisse und über die primären Teufenunterschiede in Kreuth und Bleiberg hat H. HOLLER, wohl der beste geologische Kenner dieser beiden Lagerstätten, versucht, die Herkunft des Mo zu erklären. Er ist dabei zu der Ansicht gelangt, daß Mo in der allerletzten Phase der hydrothermalen

Erzbildung zugeführt sei. Und da nach seiner Vorstellung die Erzlösungen in Bleiberg von Westen nach Osten schräg aufwärts eingedrungen seien, so müßte Mo in den östlichen Anteilen der Lagerstätte, also in den östlichen höher gelegenen Revieren der Bleiburger Lagerstätte, ausgeschieden sein, und zwar primär in feinsten Verteilung bzw. Beimengung in  $PbS$ ,  $ZnS$  oder  $FeS_2$  ([20], S. 76). Weil aber diese primären Mo-Träger in den höheren Anteilen der Lagerstätte schon der Verwitterung anheimgefallen sind, so ließe sich nach H. HOLLER ein chemischer Nachweis kaum noch erbringen. Wenn auch manche geologische Beobachtungen in Bleiberg und Kreuth für diese Ansicht sprechen können, so ist sie doch nicht aufrechtzuerhalten, da sie durch die Untersuchungen an den anderen Mo-Lagerstätten der Alpen nicht zu stützen ist.

Außerdem wäre es schwer zu begründen, weshalb Mo in sulfidischer Bindung nur in der letzten, offenbar am niedrigsten temperierten Phase zur Ausscheidung gelangte, ganz ungeachtet davon, daß der Wulfenit an manchen Fundstellen lokal stark angereichert ist, so daß Mo durchaus nicht mit sehr geringen Gehalten im Bleiglanz vorhanden gewesen sein konnte, wenigstens nicht dort, wo der Wulfenit häufiger vorkommt. Und schließlich wäre ja auch für die anderen im Wulfenit enthaltenen Elemente V, As, Cu und Cr eine allerletzte hydrothermale Zufuhr anzunehmen. Die Ansicht H. HOLLERS stößt somit auf beträchtliche Schwierigkeiten und ist ohne eingehende Belege nicht beizubehalten.

Nach dem chemischen Analysenbefund kann auch der benachbarte Erzkalk nicht als Mo- und V-Quelle gedeutet werden, wie das von G. BISCHOF für Mo versucht worden ist ([4], S. 1980). Reine Kalke, wie es der eigentliche Erzkalk der Hauptmasse nach im Grunde ist, führen keine beträchtlichen Mo- und V-Mengen. Vielmehr ist bekannt, daß deren Gehalte an V unter der allgemeinen Häufigkeit dieses Elementes liegen ([39] und [29], S. 280). Dagegen ist es nicht unwahrscheinlich, daß die dunklen Lagen des Wettersteinkalkes, die „schwarzen Kalktonbreccien“ ([21], S. 255) primär etwas Mo, V und As führen. Untersuchungsproben von diesen Kalken konnten infolge der ungünstigen Zeitverhältnisse nicht mehr beschafft werden.

Nachdem die 3 ersten von den 4 zu Anfang dieses Abschnittes angeführten Möglichkeiten, für die Erklärung der Mo-Herkunft ausscheiden, so bleibt nur noch die letzte übrig, wonach also der primäre Mo-Träger in höher gelegenen Schichten der Erzlagerstätten zu suchen ist. Ihre stärkste Stütze findet diese Ansicht im chemischen Untersuchungsbefund, wonach Mo in der bituminösen, schwefelkiesführenden Oolithbank der Carditaschichten bis zu 0,03% nachgewiesen worden ist. Für die Herkunft des Mo aus dieser das normale Hangende des erzführenden Wettersteinkalkes bildenden Schicht spricht ferner die Tatsache, daß auch noch andere im Wulfenit vorkommende Elemente wie V, As, Cr und Cu hier ebenfalls mit beachtlichen Gehalten vorkommen. Und da ferner Ni, das in den beiden dem Wulfenit genetisch gleichgestellten Mineralien Vanadinit und Descloizit neben anderen Elementen enthalten ist, ebenfalls in dieser Oolithbank angereichert auftritt, so dürften damit genügend Unterlagen erbracht worden sein, um die Herkunft dieser teils im Wulfenit, teils im Vanadinit und Descloizit vorhandenen Elemente aus den Hangendschichten anzunehmen, zumal kein Zweifel besteht, daß deszendente Verwitterungslösungen in die Blei-Zinklagerstätten eingedrungen sind.

Von As und auch von Cu könnte man wegen ihres Vorkommens in manchen Zinkblenden, der Schalenblende und dem Markasit annehmen, daß in diesen Mineralien die eigentliche Quelle für die As- und Cu-Gehalte des Wulfenits liegt. Dagegen sprechen aber — wie oben in entsprechender Weise für Mo ausgeführt — die paragenetischen Verhältnisse, da diese Erze zu untergeordnet auftreten, wenigstens in Bleiberg und Mieß, um von ihnen das As abzuleiten. Es ist sogar wahrscheinlicher, daß das As der in Schläuchen, Röhren und Gängen auftretenden epigenetischen Zinkblende, Schalenblende und des Markasits ebenfalls aus dem Hangenden stammt (S. 701), um so mehr als die schichtig auftretende Zinkblende fast As-frei ist.

Durch die spektrochemischen Bestimmungen sind in den hangenden Oolithschichten außer Mo, V, As, Cr, Cu und Ni merkliche, stark schwankende, Pb Gehalte (bis zu etwa 1%) festgestellt worden. Es wäre deshalb durchaus möglich, daß ein Teil des Wulfenits — es dürfte aber nur ein geringer Anteil sein — seinen Bleigehalt aus den Hangendschichten bezogen hat. Dieser Umstand könnte das gelegentliche, von den eigentlichen Bleiglanzlagerstätten entfernt liegende Auftreten des Wulfenits erklären. Für diesen Wulfenit könnte es aber noch eine andere Erklärung geben. Wie erwähnt (S. 696) treten bei manchen alpinen Blei-Zinklagerstätten in den oberen Partien des Wettersteinkalkes schichtig eingelagerte Erze von Bleiglanz und Zinkblende auf, die primär wahrscheinlich syngenetische Bildungen darstellen. Sie kommen in mehr oder minder starken Anreicherungen besonders in dem oberen Wettersteinkalk vor und liegen zuweilen weit entfernt von den epigenetischen, in Röhren, Schläuchen oder Spalten auftretenden Erzkörpern. Es könnte also durchaus möglich sein, daß aus diesen schichtigen Erzen das Blei für die Bildung jener Wulfenite herührt, die von den diskordanten Blei-Zinkerzkörpern entfernt und vermutlich unabhängig von ihnen auftreten.

Besonders aufschlußreich für die geochemischen Verhältnisse der Blei-Zinklagerstätten, einschließlich ihrer sekundär gebildeten Mineralien, ist die Frage nach der Herkunft des Ni, das im Vanadinit mit etwa 0,01% und im Descloizit mit etwa 0,03% nachgewiesen worden ist (S. 698). Wären die Blei-Zinklagerstätten mit diesen beiden Mineralien tatsächlich hydrothermal entstanden, dann wäre es bei der chalkophilen Natur des Ni nicht einzusehen, warum die sulfidischen Mineralien dieser Lagerstätten, vor allem der Pyrit, praktisch Ni-frei sind. Da aber Ni in beachtlichen Mengen im Hangenden der Lagerstätte nachgewiesen werden konnte (bis zu 0,025%), so ist gerade aus der Gegenwart des Ni im Vanadinit und Descloizit auf die deszendente Zufuhr des Stoffbestandes dieser beiden Mineralien zu schließen.

Somit weisen in Übereinstimmung mit den chemischen Untersuchungen auch die allgemein minerogenetischen Verhältnisse darauf hin, daß das im Wulfenit der alpinen Blei-Zinklagerstätten gebundene Mo *nicht hydrothermal* zugeführt worden ist. Vielmehr ist das Mo in Form von Molybdationen durch *deszendente Verwitterungslösungen* aus den Hangendschichten in die oberen Teile (*Oxydationszone*) der Blei-Zinklagerstätten gebracht worden. Ebenso entstammen die anderen teils im Wulfenit, teils im Vanadinit und Descloizit vorhandenen Elemente V, As, Cr, Cu und Ni den höher gelegenen Schichten der Blei-Zinklagerstätten.

Bei den alpinen Blei-Zinklagerstätten liegen die geochemischen Verhältnisse bezüglich der Mo- und V-Herkunft anders als in amerikanischen Lagerstätten, wo nach W. H. NEWHOUSE [42] das in der Oxydationszone vorhandene Mo mitsamt dem V, Cr und W aus den primären Sulfiden herkommen soll. In gleicher Weise wird von E. JANISHEVSKY [27] angenommen, daß das Mo im Wulfenit der Bleiglanzlagerstätten von Suleiman-Sai in Kasakstan wahrscheinlich primär hydrothermal zugeführt worden sei. Dagegen leitet er das Vanadium der dort häufigen V-Mineralien aus deszendenden Lösungen ab.

In einer anderen Arbeit [28] behandelt E. JANISHEVSKY die Frage der Mo- und V-Herkunft in der Oxydationszone von Erzlagerstätten unter Bezugnahme auf seine Untersuchungen an der Lagerstätte von Ksyl-Espe in Kasakstan, einem Quarzgang mit Bleiglanz als Haupterz. Für das V nimmt er deszendente Herkunft an. Doch soll das Mo des vorwiegend in den oberen Anteilen der Lagerstätte auftretenden Wulfenits, dessen Entstehung er in Verbindung mit deszendenden Gewässern bringt, vermutlich aus dem hydrothermal gebildeten Kupferkies herrühren. Von den hydrothermalen Primärerzen dieser Lagerstätte weist nach ihm nur der Kupferkies Mo-Gehalte (0,007—0,09%) auf. Verfasser möchte dazu einwendend bemerken, daß der hier nur untergeordnet auftretende Kupferkies kaum als einzige Quelle für den stellenweise reichlich auftretenden Wulfenit angesehen werden kann.

## VII. Die Bildungsweise des Wulfenits und die Vorgänge der Mo-Anreicherung.

Der Wulfenit ist auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten des Wettersteinkalkes zweifellos ein Bildungsprodukt der Oxydationszone. Jedoch sind seine beiden Hauptbestandteile, das Blei und die Molybdänsäure, verschiedenen Ursprungs. Während das Pb überwiegend aus den älteren, angeblich hydrothermalen Blei-Zinklagerstätten stammt, sind, wie erwähnt, das Mo und mit ihm die untergeordnet im Wulfenit enthaltenen Elemente V, As, Cu und das vereinzelt nachgewiesene Cr durch deszendente Verwitterungslösungen aus den hangenden Schichten zugeführt worden, und zwar nach der Bildung der Blei-Zinklagerstätten. Die bei der Verwitterung der hangenden Schichten entstandenen Molybdat-, Vanadat- und Arsenationen sind mit den vadosen Gewässern zu den eigentlichen Blei-Zinklagerstätten gelangt, wo sie sich mit den im „eisernen Hut“ gebildeten Pb-Ionen zu Wulfenit verbunden haben. Ganz entsprechend sind auch *Vanadinit* und bei Gegenwart von Zinkionen *Descloizit* entstanden.

Es mag zunächst bedenklich erscheinen, die lokal manchmal beträchtlichen Mo-Mengen einiger Wulfenitfundstellen von Mieß und Bleiberg aus der hangenden bituminösen Oolithbank mit ihren geringen Mo-Gehalten (bis zu 0,03%) herzuleiten. Zunächst ist zu berücksichtigen, daß diese Mo-führende Schicht im Hangenden des Erzkalkes sich horizontbeständig über weite Gebiete erstreckt, so daß also oberhalb der Erzlagerstätten größere Mengen von Mo, wenn auch in geringer Konzentration, vorhanden gewesen sind. Durch lagerstättenbildende Vorgänge ist das primär nur zu geringen Gehaltsprozenten regional im Hangenden weit verbreitete Mo auf die *lokal beschränkten* Zonen des „eisernen Hutes“ der Blei-Zinklagerstätten gebracht und dort im Wulfenit festgelegt worden, wodurch dieses Metall lokal eine ganz erhebliche Konzentrierung erfahren hat. Es handelt sich also hier nicht um eine bloße Verlagerung eines bestimmten

Stoffbestandes auf tiefer gelegene Zonen, sondern um eine erhebliche *örtliche* Anreicherung eines ehemals regional mit geringen Gehalten vorkommenden Elementes.

Für die starke Mo-Anreicherung sind zwei völlig verschiedenartige Umstände als maßgebend hervorzuheben, zunächst einmal die besonderen *tektonischen* Verhältnisse im Gebiet der Blei-Zinklagerstätten, zum anderen bestimmte *chemische Vorgänge*, welche durch eine Reihe aufeinanderfolgender Teilreaktionen die örtliche Fixierung des Mo in Form des Wulfenits bewirkt haben.

Die tektonischen Vorgänge haben die Vorbedingung dafür geschaffen, daß die molybdänsäurehaltigen Verwitterungslösungen sich nicht in den Untergrund regional und somit ohne nennenswerte Anreicherung verteilen, sondern daß sie vor allem zu den älteren Bleierzvorkommen geleitet worden sind. Denn, wie P. KRUSCH erwähnt ([36], S. 31), sind die tektonischen Spalten, auf denen die deszendenden Verwitterungslösungen besonders reichlich in den liegenden Wettersteinkalk eindringen, mit den älteren Blei-Zinklagerstätten verknüpft.

Ein weiterer tektonischer Umstand für die verstärkte Mo-Zufuhr zu den älteren Blei-Zinklagerstätten ist darin zu suchen, daß die Carditaschichten mehr oder minder stark einfallen, so daß die Verwitterungslösungen nicht nur aus den unmittelbar über dem Erzvorkommen liegenden Anteilen, sondern auch aus den topographisch höher gelegenen Anteilen dieser Schichten zu den älteren Bleierzvorkommen gelangen konnten. Für jede tektonische Spalte, „Erzblatt“, stand somit ein größeres Einzugsgebiet an Mo-haltigen Verwitterungslösungen zur Verfügung. Die wasserstauende unterste Schicht der Carditabank wird die Zufuhr der Verwitterungslösungen auf den „Erzblättern“ noch verstärkt haben.

Die *chemischen* Vorgänge der Mo-Anreicherung sind verhältnismäßig einfach. Innerhalb der Oxydationszone der Blei-Zinklagerstätten haben sich durch die Einwirkung der Kohlensäure der Tagesgewässer aus dem Bleiglanz der Cerussit bzw. Pb-Ionen gebildet, welche sich mit den Molybdationen der deszendenden Lösungen zu Wulfenit umsetzen konnten. Somit wurde das im Hangenden der Pb-Zn-Lagerstätten primär vorhandene Mo im allgemeinen nur auf den oberen Zonen (Oxydationszonen) dieser älteren Lagerstätten chemisch gebunden und örtlich angereichert. Sinngemäß gelten diese Ausführungen auch für die anderen im Wulfenit enthaltenen Elemente V, As, Cu und Cr.

Die Entstehungsgeschichte der alpinen Wulfenitvorkommen weist somit mehrere Teilabschnitte auf:

1. Syngenetische Anreicherung des Mo, V, As, Cu und Cr in der Carditabank, also im Hangenden des Erzkalkes, und zwar vor allem in der bituminösen, schwefelkiesführenden Oolithschicht.

2. Verwitterung dieser Schichten unter Entstehung von vadosen Verwitterungslösungen mit Molybdat-, Vanadat- und Arsenationen.

3. Bevorzugte Zuführung der Verwitterungslösungen auf besonderen tektonischen Spalten zu den Oxydationszonen der älteren Blei-Zinklagerstätten des Wettersteinkalkes.

4. Ausfällung der Molybdat-, Vanadat- und Arsenationen aus den deszendenden Verwitterungslösungen durch Bleiionen innerhalb der Oxydationszone

der Blei-Zinklagerstätten unter Bildung von Wulfenit; dadurch lokale Fixierung des Mo und erhebliche Mo-Anreicherung in den oberen Anteilen der Blei-Zinklagerstätten.

Eine analoge Anreicherung eines chemischen Elementes, und zwar des Kupfers, liegt in der deszendente Kupferlagerstätte von Stadtberge bei Marsberg/Westf. vor ([54], S. 213). Hier war das Cu ursprünglich ebenfalls zu geringen Prozentanteilen und ebenfalls regional über weite Flächen im hangenden Kupferletten des Zechsteins verteilt und wurde durch deszendente Lösungen auf tektonischen Spalten in den kulmischen Untergrund befördert und dort angereichert, wobei als „Fällungsmittel der im kulmischen Kieselschiefer auftretende Pyrit und das Bitumen“ dienten.

Wir haben sowohl in Stadtberge als auch bei den alpinen Mo-Lagerstätten Musterbeispiele für die Entstehung von Erzlagerstätten durch kombinierte Vorgänge einer „natürlichen Aufbereitung“ [3] innerhalb der Verwitterungssphäre. Für die Entstehung derartiger Lagerstätten ist eine primäre Anreicherung des betreffenden Elementes in der näheren Umgebung Voraussetzung, dann muß ein Transport durch Verwitterungslösungen auf tektonischen Spalten erfolgen und schließlich eine konzentrierende Fixierung, die oft durch ausfällende Reaktionen veranlaßt wird.

Nach der Klärung der genetischen Verhältnisse des Wulfenits in den alpinen Blei-Zinklagerstätten bleibt noch die Frage zu beantworten, warum im Erzdistrikt von Mieß weitaus mehr Wulfenit vorkommt als in den sämtlichen anderen alpinen Blei-Zinklagerstätten. Einer der Gründe mag darin zu suchen sein, daß sich in Mieß viel stärkere tektonische Beanspruchungen ausgewirkt haben als z. B. in Bleiberg. Dadurch kam es in Mieß zu einer stärkeren Zerklüftung der Gesteine und damit auch zu einer leichteren Verwitterung der Mo-haltigen Carditaschichten. Als weitere Folge konnten die Mo-führenden deszendente Lösungen leichteren Zugang zu den älteren Pb-Erzen finden.

Herr Betriebsgeologe Dr. KOSTELKA machte Verfasser auf die Tatsache aufmerksam, daß in der Umgebung des Bargate-Schachtes in Mieß praktisch kein Wulfenit vorkommt, obwohl die Vorbedingungen hierzu eigentlich in günstiger Weise gegeben wären. Das Fehlen des Wulfenits in diesem Anteil der Lagerstätte ist vielleicht dadurch zu erklären, daß Wulfenit infolge der hier besonders starken Zufuhr der Oberflächengewässer teils mechanisch ausgespült, teils weg gelöst worden ist. Doch mag es auch sein, daß es hier wegen allzu starker Verdünnung der Mo-haltigen deszendente Lösungen überhaupt zu keiner nennenswerten Ausscheidung von Wulfenit gekommen ist.

Bei einer kritischen Betrachtung der spektrochemischen Analysen fällt es auf, daß in den Hangendschichten weitaus mehr V als Mo enthalten ist, so daß die Frage naheliegt, warum sich unter diesen Verhältnissen V-Mineralien nicht häufiger als Wulfenit gebildet haben. Es mag dies vielleicht mit der großen Stabilität der V-haltigen Porphyriinkomplexe zusammenhängen. Möglicherweise ist ein Teil des V im Kieselzinkerz gebunden. So konnte, allerdings nur in einer einzigen Probe, ein geringer V-Gehalt (0,25%) in Kieselzinkerz von Kreuth nachgewiesen werden. Es liegt hier wahrscheinlich eine entsprechende isomorphe Vertretung wie bei dem Kieselzinkerz von SCHARLEY (DOELTER, Handbuch der Mineralchemie II, 1, S. 787) vor, wo 0,51%  $P_2O_5$  und 0,73%  $Na_2O$  vermutlich

isomorph eingebaut sind. Als Wertigkeitsausgleich dürfte das nachgewiesene Na gelten, also Zn-Si isomorph Na-V. Weitere Untersuchungsproben zum Beleg dieses Ergebnisses konnten nicht mehr beschafft werden. Eine zweite Kieselzinkerzprobe von Bleiberg erwies sich allerdings frei von V und Na.

Unter Berücksichtigung der genetischen Verhältnisse des Wulfenits sind für das Aufsuchen reicher Mo-Anteile in den alpinen Blei-Zinklagerstätten folgende Vorbedingungen besonders zu beachten:

1. Die Lagerstätten müssen in den oberen Zonen reichlich Pb-Erz führen und eine Oxydationszone zur Bildung von  $\text{PbCO}_3$  aufweisen.

2. Die über den Blei-Zinklagerstätten befindlichen Schichten, besonders die Oolithbank der Carditaschicht, müssen entsprechend weitgehend angewittert sein — sie können auch schon abgetragen sein —, so daß die vadosen Oberflächengewässer sich mit Molybdat-, Vanadat- und Arsenationen haben anreichern können.

3. Tektonische Vorgänge zur Bildung von Spalten und Klüften müssen sich im genügenden Maße ausgewirkt haben, damit die Mo-führenden Verwitterungslösungen zu den oxydierten Bleierzen gelangen konnten.

4. Als eine Mineralbildung der Oxydationszone ist der Wulfenit vornehmlich in den höher gelegenen Anteilen der Lagerstätten zu suchen.

### VIII. Zusammenfassung der Ergebnisse.

Zur Ermittlung der Herkunft der Elemente Mo, V, As, Cu, Cr und Ni, die teils im Wulfenit, teils im Vanadinit und Descloizit auf einigen alpinen Blei-Zinklagerstätten des Wettersteinkalkes enthalten sind, wurden 59 Proben von Mineralien und Nebengesteinen dieser Lagerstätten im Kohlebogen spektrographiert und etwa tausend Einzelbestimmungen durchgeführt. Außer den 6 erwähnten Elementen wurden die meisten Proben auch auf Pb, Zn, Cd, Mn, Fe, Co, Ti, Ba, Sr, Be, Al, Si, Ca und Mg untersucht, entweder zur Prüfung des Reinheitsgrades der Proben oder allgemein genetischer Verhältnisse wegen.

Bei 6 verschiedenen alpinen Wulfeniten konnten spektrochemisch folgende Gehalte, die zwischen den angegebenen Werten stark schwanken, festgestellt werden: für V 0,02—0,8%, As 0,1—0,7%, Ca 0,007 bis über 5%, Cu < 0,0005 bis 0,01%. Ferner wurden in den Wulfeniten noch geringe Mengen von Mg, Fe, Mn, Al und Si festgestellt (Tabelle 1, S. 698). Cr konnte nur in einer von 6 Proben mit 0,003% bestimmt werden.

Die spektrographische Analyse eines Vanadinites von Bleiberg zeigte unter anderem 0,01% Ni und 0,03% Cr an, die eines Descloizits von Eisenkappel 0,03% Ni, 0,05% Cu und 0,1% Cr neben geringen Mengen von Na, K u. a. Elementen (S. 698).

Nach dem geochemischen Untersuchungsbefund ist der Wulfenit auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten *keine hydrothermale Bildung*, wie bisher fast allgemein angenommen, sondern *ein Produkt der Oxydationszone*. Auch die beiden auf einigen alpinen Blei-Zinklagerstätten neben Wulfenit vorkommenden Mineralien *Vanadinit* und *Descloizit* sind durch Vorgänge der Oxydationszone entstanden.

Auf den alpinen wulfenitführenden Lagerstätten des Wettersteinkalkes enthalten die sulfidischen Erze Bleiglanz, Zinkblende, Schalenblende, Pyrit und Markasit nach spektrochemischen Untersuchungen weder Mo noch V. Ebenso ist das Nebengestein, der erzführende Kalk, nicht als primärer Mo- und V-Träger anzusehen.

Die Hauptquelle für die teils im Wulfenit, teils im Vanadinit oder Descloizit enthaltenen Elemente Mo, V, As, Cu, Cr und Ni liegt in der schwefelkiesführenden bituminösen Oolithbank der Carditaschichten, die das normale Hangende des erzführenden Wettersteinkalkes bildet.

Die Schwefelkieseinlagerungen dieser Oolithbank stellen nach Struktur und Co-Ni-Verhältnis (Tabelle 2, S. 702) syngenetische Bildungen dar mit geringen, schwankenden Mo-Gehalten (um 0,001%) und mit geringen V-Gehalten (0,001—0,004%). Höhere Mo- und V-Gehalte konnten im Nebengestein dieser Schwefelkiese, der bituminösen Oolithbank, nachgewiesen werden: bis 0,03% Mo, bis 0,05% V.

Die Oolithbank, ein bituminöser „Alaunschiefermergel“, ist aus einem ehemaligen Faulschlammgestein hervorgegangen, was auch ihrer chemischen Zusammensetzung entspricht (Tabelle 3, S. 703). Sie enthält außer Mo und V u. a. die folgenden Elemente: As, Cr, Cu und Ni angereichert, also diejenigen Elemente, die teils im Wulfenit, teils im Vanadinit oder Descloizit vorkommen.

Auch in den dunklen bituminösen Schichten des Hauptdolomits von Bleiberg sind merkliche Gehalte von Mo und V spektrochemisch ermittelt worden (S. 704), so daß auch diese Gesteine als Mo- und V-Quelle in Frage kommen.

Die einzelnen Vorgänge, die zur Wulfenitbildung und damit zu einer oft erheblichen Mo-Anreicherung geführt haben, konnten geklärt werden (S. 710). Deszendente Verwitterungslösungen mit Molybdat-, Vanadat-, Arsenat- und anderen Ionen sind auf tektonischen Spalten in die älteren Blei-Zinklagerstätten eingedrungen und haben in deren Oxydationszone mit den dort vorhandenen Pb-Ionen den Wulfenit gebildet.

Die beiden Hauptbestandteile des Wulfenits, das Blei und die Molybdänsäure, sind also verschiedenen Ursprungs. Das Pb entstammt vorwiegend den älteren Blei-Zinklagerstätten, wogegen das Mo und mit ihm das V, As, Cu und Cr aus den hangenden Schichten dieser Lagerstätten durch deszendente Verwitterungslösungen zugeführt worden sind.

Nach Klärung der genetischen Verhältnisse des Wulfenits konnten die Unterlagen und Richtlinien für das Aufsuchen neuer Wulfenitfundstellen auf den alpinen Blei-Zinklagerstätten gegeben werden (S. 712).

Im Verlaufe der vorliegenden Untersuchungen ergaben sich einige neue geochemische Unterlagen zur Entstehungsweise der alpinen Blei-Zinklagerstätten (S. 696).

#### Literatur.

- [1] D'ANS, J., u. E. WAX: Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin 1943. — [2] BACH, L.: Über Wulfenit. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont., Abt. A, Beil.-Bd. 54 (1926) S. 380. — [3] BACKLUND, H. G.: Zum Werdegang der Erze. Geol. Rdsch. Bd. 32 (1941) S. 60. — [4] BISCHOF, G.: Lehrbuch der chemischen und physikalischen Geologie. Bd. II/3. Bonn 1855. — [5] CANAVAL, R.: Die Blei- und Zinkerzlagertätte des Bergbaues

- Radnig, Carinthia II, S. 3—15. Klagenfurt 1898. — [6] CANAVAL, R.: Die Bleierzlagerstätten der triassischen Ablagerungen in SO Kärnten. Graz 1879. — [7] CANAVAL, R.: Über den Silbergehalt der Bleierze in den triassischen Kalken der Ostalpen. Z. prakt. Geol. (1914) S. 157. — [8] CANAVAL, R.: Der Blei-, Molybdän- und Zinkerzbergbau Rubland in Kärnten. Berg- u. hüttenmänn. Jb. 1925. — [9] CESARO, G.: Darstellung des Krokoits und des Wulfenits durch die Wirkung der Kohlensäure der Luft auf die alkalischen Lösungen der entsprechenden Bleisalze. Bull. Acad. roy. Belg. (1905) S. 327. Ref. Z. Kristallogr. Bd. 43 (1907) S. 503. — [10] CLAR, E.: Über die Blei-Zinklagerstätte St. Veit bei Imst (Nordtirol). Jb. geol. Bundesanst. Bd. 79 (1929) S. 333. — [11] DITTLER, E.: Versuche zur synthetischen Darstellung des Wulfenits. Z. Kristallogr. Bd. 53 (1914) S. 158. — [12] DITTLER, E.: Weitere Versuche zur synthetischen Darstellung des Wulfenits. Z. Kristallogr. Bd. 54 (1915) S. 332. — [13] DITTLER, E.: Zur analytischen Untersuchung von Mieser Wulfeniterzen. Zbl. Min., Geol. Paläont. (1919) S. 225. — [14] GRANIGG, B., u. J. H. KORITSCHNER: Die geologischen Verhältnisse des Bergbaubereiches von Mieß in Kärnten. Z. prakt. Geol. Bd. 22 (1914) S. 171. — [15] GRANIGG, B.: Über die Erzführung der Ostalpen. Mitt. Wien. geol. Ges. 1912. — [16] HAMMER, W.: Über Gelbbleierz im Oberinntal. Z. Ferdinandeums Bd. 59 (1915) S. 270. — [17] HEGEMANN, F.: Die geochemische Bedeutung von Co und Ni im Pyrit. Z. angew. Mineral. Bd. 4 (1942/43) S. 121. — [18] HIMMELBAUER, A.: Gelbbleierz und andere Minerale aus Kärnten. Tschermarks mineral. u. petrogr. Mitt. Bd. 26 (1907) S. 491. — [19] HOLLER, H.: Vanadium-Minerale und ihre genetische Position in der Bleiberger Lagerstätte. Carinthia II, Klagenfurt (1935) S. 120. — [20] HOLLER, H.: Die Tektonik der Bleiberger Lagerstätte. Carinthia II, Klagenfurt (1936) S. 1. — [21] HOLLER, H.: Ergebnisse geologischer Beobachtungen im Bleiberger Erzbergbau und deren wirtschaftliche Bedeutung. Z. Berg-, Hütten- und Salinenwes. dtsh. Reich (1937) S. 254. — [22] HUND, R., u. W. KREBS: Molybdän im obersilurischen Alaunschiefer Ostthüringens. Z. prakt. Geol. (1938) S. 111. — [23] HUNEK, E.: Wulfenit von Rudnick. Z. Kristallogr. Bd. 49 (1911) S. 11. — [24] ISSER, M. v.: Die Blei- und Zinkwerke der Gesellschaft Silberleiten. Z. Ferdinandeums, III. F. H. 25 (1881) S. 174. — [25] ISSER, M. v.: Mitteilungen über einige alte Erzbergbaue im Nordtiroler Kalkalpenzug. Österr. Z. Berg- u. Hüttenwes. (1888) S. 187. — [26] JANDER, W.: Der innere Aufbau fester sauerstoffhaltiger Verbindungen bei hohen Temperaturen. II. Mitteilung: Wolframate und Molybdate zweiwertiger Metalle. Z. anorg. allg. Chem. Bd. 192 (1930) S. 295. — [27] JANISHEVSKY, E.: The Suleiman-Sai lead-vanadium deposit in Kasakstan. Trans. geol. a. prosp. Service USSR. Bd. 109 (1931) S. 1. (Russisch mit engl. Zusammenfassung.) Ref. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. (1932) RII, S. 592. — [28] JANISHEVSKY, E.: On the question of the joint occurrence of molybdenum and vanadium in the oxydated zone of ore deposits. Problems of Soviet. Geology Bd. 2 (1934) S. 135. (Russisch mit engl. Zusammenfassung.) Ref. Neues Jb. Mineral., Geol. Paläont. (1935) RII, S. 171. — [29] JOST, K.: Über den Vanadiumgehalt der Sedimentgesteine und sedimentären Lagerstätten. Chem. d. Erde Bd. 7 (1932) S. 177. — [30] KLEBELSBERG, R. v.: Geologie von Tirol. Berlin 1935. — [31] KNAUER, J.: Die Herkunft der Blei- und Zinkerze im Rauschenberg-Gebiet bei Inzell. Abh. geol. Landesunters. Bayer. Oberbergamt H. 30 (1937) S. 1. — [32] KNAUER, J.: Abriss der Geologie von Bayern r. d. Rh., I. Abt. München 1925. — [33] KNAUER, J.: Abriss der Geologie von Bayern r. d. Rh., II. Abt. München 1928. — [34] KOCH, S.: Über den Wulfenit. Z. Kristallogr. Bd. 6 (1882) S. 389. — [35] KRÜLL, F.: Eine einfache potentiometrische Methode zur schnellen Bestimmung von Mo in Erzen und Gesteinen. Zbl. Mineral., Abt. A (1934) S. 331. — [36] KRUSCH, P.: Über die Stellung des Gelbbleierz in der Reihe der Leiterze im Lichte der im Kriege geschaffenen Aufschlüsse (Kärnten, Werdenfels, Dirstentritt). Z. Berg-, Hütten- u. Salinenwes. preuß. Staate (1918). — [37] KRUSCH, P.: Molybdän, Monazit, Mesothorium. Die metallischen Rohstoffe, H. 2. Stuttgart 1938. — [38] LAUBMANN, H.: Die Minerallagerstätten von Bayern r. d. Rh. München 1924. — [39] LEUTWEIN, F.: Geochemie und Vorkommen des Vanadiums. Ber. Freib. geol. Ges. Bd. 18 (1941) S. 73. — [40] MANNKOPFF, R. u. CL. PETERS: Über quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht im Lichtbogen. Z. Phys. Bd. 70 (1931) S. 444. — [41] MEIXNER, H.: Woher stammt das Molybdän auf den Blei-Zinklagerstätten? Carinthia II, Klagenfurt (1935) S. 132. — [42] NEWHOUSE, W. H.: The source of V, Mo, W and Cr in oxydized deposits. Amer. Mineralogist. Bd. 19 (1934) S. 209. — [43] NIGGLI, P.: Molybdate, Wolframate, Chromate zweiwertiger Elemente (Auszug). Z. Kristallogr. Bd. 59 (1923) S. 473. —

- [44] NODDACK, I. u. W.: Die Geochemie des Rheniums. Z. phys. Chem. Abt. A Bd. 154 (1931) S. 207. — [45] PREUSS, E.: Spektralanalytische Untersuchung der Tektite. Chem. d. Erde Bd. 9 (1935) S. 365. — [46] PREUSS, E.: Spektralanalytische Bestimmung von Molybdän und Vanadin in Richelsdorfer Halden. Z. angew. Mineral. Bd. 1 (1938) S. 93. — [47] PREUSS, E.: Beiträge zur spektralanalytischen Methodik. Die quantitative Spektralanalyse im Kohlebogen. Z. angew. Mineral. Bd. 1 (1938) S. 167. — [48] PREUSS, E.: Beiträge zur spektralanalytischen Methodik II. Z. angew. Mineral. Bd. 3 (1940) S. 8. — [49] REPOSSI, E.: Über einige Mineralien der Gaeta-Grube (Comer-See). Ref. Z. Kristallogr. Bd. 42 (1907) S. 72. — [50] RIENÄCKER, G., u. W. SCHIFF: Qualitative Analyse kleiner Mineralmengen. Zbl. Mineral., Abt. A (1934) S. 56. — [51] ROST, F.: Spektralanalytische Untersuchungen an sulfidischen Erzlagerstätten des ostbayer. Grenzgebirges. Z. angew. Mineral. Bd. 2 (1939) S. 1. — [52] SCHMIDT, C.: Das Vorkommen von Gelbbleierz im Hölleental bei Garmisch. Z. prakt. Geol. Bd. 23 (1915) S. 93. — [53] SCHNEIDERHÖHN, H.: Lehrbuch der Erzlagerstättenkunde. Bd. I. Jena 1941. — [54] SCHNEIDERHÖHN, H.: Erzlagerstätten. Jena 1944. — [55] TORNQVIST, A.: Die Blei-Zinkerzlagertätte von Bleiberg-Kreuth in Kärnten, S. 1—106. Wien 1927. — [56] TORNQVIST, A.: Die geologischen Probleme der Blei-Zinkvererzung in den Ostalpen. Verh. geol. Bundesanst. Wien (1928) S. 12. — [57] TORNQVIST, A.: Die Vererzung der Zink-Bleierzlagertätte von Raibl. Jb. geol. Bundesanst. Wien. Bd. 81 (1931) S. 143. — [58] TORNQVIST, A.: Eine Erzlagertätte vom Typus Raibl-Bleiberg in den Dolomiten. S.ber. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Abt. I Bd. 141 (1932) S. 31. — [59] TORNQVIST, A.: Neue Untersuchungen ostalpiner Erzlagertätten. Metall u. Erz (1932) S. 431. — [60] VETTERS, H.: Erläuterungen zur geologischen Karte von Österreich und seinen Nachbargebieten. Wien 1937. Geol. Bundesanstalt. — [61] WOLFSEGG, W.: Beitrag zur Kenntnis der Wulfenitvererzung in den südlichen Kalkalpen. Carinthia II, Klagenfurt (1935) S. 144. — [62] ZEPHAROVICH, V. v.: Über Brookit, Wulfenit und Skolezit. Z. Kristallogr. Bd. 8 (1884) S. 577.

Prof. Dr. FRIEDRICH HEGEMANN, München. Mineral.-Geologisches Institut  
der Technischen Hochschule.

## Autorenverzeichnis.

- BORCHERT, WERNER, Verfärbung von Steinsalz durch Röntgenstrahlen. Mit 6 Textabbildungen. S. 203.
- Rechenschema für PATTERSON-Analysen. S. 394.
- und JÜRGEN KEIDEL, Beiträge zur Reaktionsfähigkeit der Silikate bei niedrigen Temperaturen. I. Mitteilung. Reaktionen zwischen Kaolin und NaOH. Mit 6 Textabbildungen. S. 2.
- Beiträge zur Reaktionsfähigkeit der Silikate bei niedrigen Temperaturen. II. Mitteilung. Die Strukturen  $\text{Na}_2\text{O}$ -reicher Carnegieite. Mit 6 Textabbildungen. S. 17.
- und ROBERT SCHROEDER, Kristallographische und röntgenographische Bestimmungen am „Wittichenit von Sadsdorf“. Mit 2 Textabbildungen. S. 112.
- s. SCHROEDER, ROBERT. S. 110.
- ERDMANNSDÖRFFER, OTTO HEINRICH, Beiträge zur Petrographie des Odenwaldes. II. Die Diorite des Bergsträßer Odenwaldes und ihre Entstehungsweise. Mit 24 Textabbildungen. S. 37.
- und MARION PETERS-RADZYK, Magmatische und metasomatische Prozesse in Graniten, insbesondere Zweiglimmergraniten. Mit 19 Textabbildungen. S. 213.
- HEGEMANN, FRIEDRICH, Die Herkunft des Mo, V, As und Cr im Wulfenit der alpinen Blei-Zinklagerstätten. S. 690.
- HOENES, DIETER, Petrogenese im Grundgebirge des Südschwarzwaldes. Mit 26 Textabbildungen und 1 Tafel. S. 121.
- JASMUND, KARL, Abtrennung und Bestimmung von kolloidalen Kornklassen mit einer Durchlaufzentrifuge. Mit 23 Textabbildungen. S. 341.
- KEIDEL, JÜRGEN s. BORCHERT, WERNER. S. 2 u. 17.
- KORITNIG, SIGMUND, Ein Nomogramm zur Bestimmung der veränderlichen Lichtbrechungsquotienten in beliebigen Schnitten optisch ein- und zweiachsiger Kristalle, sowie zur Bestimmung des Achsenwinkels 2 V. Mit 9 Textabbildungen und 6 Tafeln. S. 471.
- MOSEBACH, RUDOLF, Das Messen optischer Gangunterschiede mit Drehkompensatoren. Mit 4 Textabbildungen. S. 515.
- MÜLLER, MARTHA s. SPANGENBERG, KURT: S. 547 u. 560.
- NICKEL, ERWIN, Einregelung nach dem Periklingesetz „mit verminderter Symmetrie“. Mit 3 Textabbildungen. S. 117.
- Plagioklaseinschlüsse in Sanidineinsprenglingen der Nevadite von den Cerros Alifragas. Mit 3 Textabbildungen. S. 403.
- Beiträge zur Petrographie des Odenwaldes. IV. Wechselbeziehungen zwischen Dioriten, Graniten und Schiefern im westlichen Odenwald. Mit 28 Textabbildungen und 1 petrographischen Karte. S. 427.
- NOLL, WERNER, Zur Kristallchemie des Zinnsteins (Kassiterit). Mit 4 Textabbildungen und 20 Diagrammen. S. 593.
- PETERS-RADZYK, MARION s. ERDMANNSDÖRFFER, OTTO HEINRICH. S. 213.
- RAMDOHR, PAUL, Orientierte Aufwachsung von Scheelit auf Wolframit. Mit 5 Textabbildungen. S. 105.
- ROST, FRANZ, Das Serpentin-Gabbro-Vorkommen von Wurlitz und seine Mineralien. (Grünschieferzone der Münchberger Gneismasse). Mit 42 Textabbildungen. S. 626.
- SCHACHNER-KORN, DORIS, Ein metamorphes Erzgefüge. Mit 3 Textabbildungen und 9 Diagrammen. S. 407.
- SCHROEDER, ROBERT und WERNER BORCHERT, Über Kolbeckit. Mit 2 Textabbildungen. S. 110.
- s. BORCHERT, WERNER. S. 112.
- SCHÜLLER, JOHANNES ARNO, Petrogenetische Studien zum Granulitproblem an Gesteinen der Münchberger Masse. Mit 35 Textabbildungen und 10 Gefügediagrammen. S. 269.
- Ein Plagioklas-Charnockit vom Typus Akoafim und seine Stellung innerhalb der Charnockit-Serie. Mit 6 Textabbildungen. S. 573.
- SCHUMANN, HILMAR, Die mikroskopische Unterscheidung von Mineralen der Karbonatgruppe. Mit 1 Textabbildung. S. 381.
- Nachweis von Nickel in der Phosphorsalzperle. S. 689.
- SEIFERT, HANS, Über das Gleitvermögen der Glimmer. Mit 12 Textabbildungen. S. 486.

- SEIFERT, HANS, Über das anormale Mischsystem Kryolith  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ —Thenardit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Mit 5 Textabbildungen. S. 505.
- SPANGENBERG, KURT, Beiträge zur Kenntnis der Lagerstätten dichten Magnesits. I. Mitteilung: Der Tremolitdunit vom Galgenberg bei Zobten. S. 529.
- Beiträge zur Kenntnis der Lagerstätten dichten Magnesits. II. Mitteilung: Die Zersetzungsprodukte des Olivins aus dem Muttergestein der Lagerstätte dichten Magnesits vom Galgenberg bei Zobten. S. 535.
- und MARTHA MÜLLER, Beiträge zur Kenntnis der Lagerstätten dichten Magnesits. III. Mitteilung: Die hydrothermale Zersetzung des Peridotits bei der Bildung der Magnesitlagerstätte am Galgenberg bei Zobten. S. 547.
- SPANGENBERG, KURT und MARTHA MÜLLER, Die lateritische Zersetzung des Peridotits bei der Bildung der Nickelerzlagerstätte von Frankenstein in Schlesien. S. 560.
- STEINMETZ, HERMANN, Über zwei Cölestin-vorkommen vom nördlichen Alpenrand. Mit 1 Textabbildung. S. 399.
- und HELMUT WEICKMANN, Zusammenhänge zwischen einer seltenen Haloerscheinung und der Gestalt der Eiskristalle. Mit 4 Textabbildungen. S. 31.
- WEICKMANN, HELMUT s. STEINMETZ, HERMANN. S. 31.
- WINKLER, HELMUT Gustav Franz, Kristallgröße und Abkühlung. Mit 10 Textabbildungen. S. 86.
- Zusammenhang zwischen Kristallgröße und Salbandabstand bei magmatischen Gang-Intrusionen. Mit 13 Textabbildungen. S. 251.

## Sachverzeichnis.

- Abkühlungsgeschwindigkeiten 252.
- Absorptionsbanden bei bestrahltem Steinsalz 204.
- Achsenwinkel 2V, Bestimmung des — 471.
- Akoafimit, chemische Analyse 580.
- Albtalgranit 167, 178.
- Amphibolitfazies 64.
- Analysen (Gesteins-) neue 66, 68, 70, 71, 78, 79.
- Anatexis 125, 131, 448, 466.
- Anatexite 142, 143, 150, 151, 181, 183.
- Anatexitgneise 142.
- Anorthit 117.
- Anthophyllit 563—568.
- Antigoritisierung 633.
- Antigorit 531—533, 563—566, 569.
- , Rahmen — 538, 539, 567.
- Aorite 245, 429, 439, 466.
- Assimilation 127, 430, 448, 466.
- Auffrischung, magmatische und thermische — 429 bis 432, 436, 439, 466.
- Aufgelockerter Diorit 67.
- Aufwachsung von Thenardit auf Kryolith 505.
- Badenit 139.
- Bärhalde-Eisenbacher Zweiglimmergranit 179.
- Bahiait 582.
- Basenaustausch 5, 9.
- Bastit 564.
- Beerbachite 61.
- Belchengranit 178.
- Biotitgranite 59.
- Biotit-Hornblendefels Wojaleite 652.
- Blastese, s. Plagioklasblastese, s. Mobilisation
- Blastite 150, 452.
- Blauengranit 173.
- Bleiglanzgefüge 413.
- Blei-Zinkerzlagstätten, alpine — 692—696.
- Boulangerit, Regelung des — 410.
- Bowlingit 534, 537—541, 551, 555, 563—566.
- Brauneisen 552, 567, 568.
- „Braunes Gebirge“ 534—536, 547, 560, 561, 570.
- , chemische Analysen 553.
- Bronzit 563—567.
- $\alpha$ -Carnegieit 14, 17, 29.
- ,  $\text{Na}_2\text{O}$ -reicher, Strukturen 14, 17—30.
- Charnokit 573.
- , chemische Analysen 587—591.
- , Mineralfazies 583, 585, 586.
- , Petrogenese 582.
- Charnokitformation 583.
- Chlorit 533, 557, 563—565.
- , Mittellamelle im Rahmen-antigorit 533, 538, 539.
- , neugebildeter bei lateritischer Zersetzung 566—568, 571.
- ,  $\text{NiO}$ - und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -haltiger — 568.
- Chromerzlagerstätte (Tampadel) 529.
- Chromit, opaker 532, 551—553, 557, 563—568.
- Chrysotilasbest 633.
- Cölestin 399—402.
- Cordierit 138.
- Cordieritgneis 137.
- $\alpha$ -Cristobalit 17, 28.
- , isotype Gitter 19, 29.
- Diabasstruktur 451, 464.
- Diallagperidotit 529.
- Diatexis 126, 145, 152, 153.
- Dichtebestimmung, Methode 15.
- Differentiation 180, 194, 429, 448, 468.
- , magmatische 171.
- Diffusion 146.
- Diopsidaderm Wojaleite 645.
- Dioritisierung 427, 452, 456, 460, 466.
- Dioritmigmatit von Erlenbach 75.
- Diorittypen Odenwald 53, 447.
- Dispersion der Doppelbrechung 385.
- Dolomit 552, 553.
- Doppelbrechung 384.
- Drehkompensatoren 515.
- Dunit 529, 563.
- Dunitserpentinit, chemische Analysen 563, 564, 567.
- Durchlaufzentrifuge 343, 362.
- Einlagerungsverbindungen 27.
- Einschlüsse, allogene 51.
- , symmagmatische 60.
- in Diorit 72, 430, 457, 466.
- in Migmatit von Erlenbach 78.
- in Zweiglimmergranit 237.
- Eiskristalle und Haloerscheinungen 31.
- Enderbit 582.
- Erzgefüge, metamorphes 407.
- , Gefügesynthese 425.
- Färbemethoden 381.
- Farbzentren 204.
- Fischgrätenmuster 408.
- Flaserung 429, 450, 456, 467.
- Fleckendiorite 55.
- Fleckengesteine 448, 454.
- Fließfältelung 142.
- Fließvorgänge in Magmen 227.
- Fourier-Analyse 397.
- Gabbro 138.
- Gabbroide Gesteine Wojaleite 638—658.
- , Nester 446, 459, 464, 466.
- Gabbrotypen Odenwald 57.
- Gänge in Erlenbachmigmatit 80.
- Gangdifferentiate 175.
- Ganggesteine 197.
- , jüngere saure in Ultrabasiten 549, 557, 560.
- Gangunterschiede, optische Messung 520.
- Garnierit 565, 566, 571.
- Genese des Gesteinsbestandes Wojaleite 664—667.

- Geochemie Ni Co Cr Mn Se V  
 Ti in Wurlitzer Gestein und  
 Mineralien 667.  
 Geologisch-petrographische  
 Zeittafel für den südlichen  
 Schwarzwald 130.  
 Gerüstgitter 5, 19, 27.  
 Girlanden 230, 231, 236.  
 Gitterdiffusion 9, 29.  
 Gitterkomplexe, Verhalten bei  
 Reaktionen 8.  
 Gitterkonstantenänderung bei  
 Hydroxysodalithen 9.  
 Gleitflächen im Glimmer 500.  
 Glimmer, Gleitvermögen des —  
 486.  
 Glimmerdiorite und Syenite  
 161.  
 Glühverlustkurven bei Hydro-  
 xysodalithen 10.  
 Gneise 240.  
 Granate aus Gesteinen der  
 Münchberger Masse 326,  
 327.  
 Granitisation 194, 240, 456,  
 457, 466.  
 Graniten, magmatische und  
 metasomatische Prozesse  
 in — 214, 243.  
 Granitstrukturen 228.  
 Granulitfazies 140, 147, 324.  
 Granulitgefüge 311, 314, 329.  
 Hauyn 6.  
 Heidelberger Granit 429—433  
 Heppenheim-Lindenfelser  
 Dioritzug 442, 444, 466.  
 Herkunft des Mo V As Cr Cu  
 Ni 705.  
 Hornblende, farblose 563—569.  
 Hornblendebiotitquotient 58.  
 „Hornblendediorite“ (= helle  
 Quarzdiorite) 58, 428.  
 Hornblendegabbro 44.  
 Hornblendegranit 428, 446, 467.  
 Hornblendit 50.  
 Hornfels 157.  
 Hornfelsfazies 323.  
 Hybridgranite 161, 427.  
 Hybridisierung 127, 175, 196.  
 Hydrargillit 568.  
 Hydroxysodalith 3.  
 —  $\alpha$  und  $\beta$  10.  
 Hypersthengabbro und Diorite  
 51.  
 Iddingsit 534, 543—545,  
 552—554, 564, 566.  
 Ilmenorutil 613.  
 Imbibition 436, 466.  
 Injektion 436, 443, 465.  
 Injektionsgneise 168.  
 Ionenbeweglichkeit im Kri-  
 stallgitter 6.  
 Ivorrit 582.  
 Jüngerer Granit des Oden-  
 waldes 432, 436, 443, 459.  
 Junge Anatexis 132.  
 Kalifeldspat, Kristallographi-  
 sches 403.  
 Kalifeldspatmetablastese 157.  
 Kalifeldspatmetablastite 156.  
 Kalifeldspatung 429—432, 436,  
 448, 452—455.  
 Kaolin, Reaktionen mit NaOH  
 2, 17.  
 Karbonatgruppe (Unterschei-  
 dung der Mineralien) 381.  
 Karbonatserpentin 530.  
 Katalysatoren 9.  
 Keimbildungshäufigkeit 87.  
 Kinetometamorphose 132, 139,  
 146.  
 Klemmbachgranit 178.  
 Klinozoisit, Wajaleite 640.  
 Kluftmineralien in Gabbro  
 661.  
 — in Serpentin, Wajaleite  
 659.  
 Kolbeckit, kristallographische  
 und röntgenologische Un-  
 tersuchungen 110.  
 Kompensatoren, Fehlerkurven  
 der — 523.  
 —, Vergleichsmessungen mit —  
 521, 524.  
 Kornklassen nach den Trenn-  
 methoden 373.  
 Kornvergrößerung 150.  
 Korundgesteine 61.  
 Kristallgröße und Abkühlung  
 86.  
 Kristallisationsdifferentiation  
 143, 174, 196.  
 Kryolith-Thenardit, anomales  
 Mischsystem 505.  
 Lausitzer Zweiglimmergranite  
 241.  
 Leukotekte 148.  
 Lichtbrechung 386.  
 Limonit 568.  
 Magnesit 534, 563, 564.  
 —, Gänge und Netzwerk 530,  
 549, 561, 570.  
 Magnesit, Lagerstätten von  
 dichtem — 531, 535, 547.  
 —, Lagerstätten Typus Krau-  
 bath I u. II 557.  
 Magnetit 534, 552, 563, 564,  
 567, 568.  
 Malsburggranit 173, 178.  
 Mambacher Granit 171.  
 Melanotekte 148, 149.  
 Metabasite 135.  
 Metablastese, (s. a. Blastese, s.  
 a. Plagioklasblastese) 126,  
 195.  
 Metablastisch 161.  
 Metadiabase 135, 141, 451.  
 Metatekte 142, 144, 145, 148,  
 149.  
 Metatektisch 161.  
 Metatexis 126, 167, 195.  
 Migmatit, Deutung 81.  
 Mineralfazies 322.  
 Mischgneisanatexite 127.  
 Mischgranite 427, 446.  
 Mischkristallbildung von Kry-  
 lith und Thenardit 507.  
 Mobilisation 147, 148, 164, 166,  
 434, 437, 462, 465.  
 Modalbestand 143, 163, 177.  
 Modale Zusammensetzung, Ta-  
 bellen.  
 —, Gabbro und Diorite 46,  
 52, 54, 55.  
 —, Migmatit von Erlens-  
 bach 77.  
 Monorutil-Trirutil 616.  
 Münchberger Masse, Spezielles  
 Sachverzeichnis 340.  
 Münstertalgraben 134.  
 Muskovitfazies 317.  
 Muskovititis 231.  
 Nadeleisenerz 568.  
 Nephelin 12.  
 Neue Analysen.  
 — — Schwarzwaldgranite  
 219.  
 — — Münchberger Masse 291.  
 — — Odenwald 66, 68, 70, 71,  
 78, 79.  
 Neukristallisation 146.  
 Nevadite 403.  
 Nickelantigorit (Neponit)  
 565.  
 Nickeleisen-Luppen 561.  
 Nickelerz, chemische Analysen  
 567.  
 —, hydrosilikatisches 564 bis  
 566, 571.

- Nickelerzlagertstätte (Frankenstein, Schlesien) 557, 560.  
 Nomogramme veränderlicher Lichtbrechungsquotienten und Bestimmung des Achsenwinkels 2V 478—483.  
 Normaldifferenzierte Granite 181, 183.  
 Nosean 5.  
 Olivin 530, 563, 564.  
 —, hydrothermale Zersetzungsprodukte 535, 546.  
 —, mechanische Beanspruchung 531.  
 Olivingabbro 43.  
 Olivinpseudomorphosen 536—545, 570.  
 Olivinzersetzung, Stoffbilanz 554—558.  
 Opal 566.  
 Orthogneis 132, 150.  
 Orthoklascharnokite 582.  
 Orthoklasgroßkristalle 222, 232, 428.  
 Orthoklasmetablastese 150.  
 Palingene Magmen 193.  
 Partielle Anatexis 126, 143, 144, 148.  
 Patterson-Analyse, Rechen-schema 394—398.  
 Pennin 533.  
 Peridotit, hydrothermale Zersetzung 547, 557, 569.  
 —, lateritische Zersetzung 557, 560.  
 Peridotite 43.  
 Phosphorsalzperle, Nickel-nachweis der — 689.  
 Pimelit 560, 564—566, 571.  
 Plagioklas, Kristallographisches 117, 403, 434.  
 Plagioklasblastese 434, 450 bis 454, 458, 462.  
 Plagioklascharnokit 582.  
 Plagioklaseinschlüsse in Sandidin 403.  
 Plagioklasmetablastese 128, 150, 157.  
 Plagioklasmetablastite 156.  
 Polyanatexis 127.  
 Porphyrtartige Granite 427, 431, 444, 457, 466.  
 Prehnit Wojaleite 643, 662.  
 Provinzielle Merkmale von Graniten 179, 180.  
 Pseudonephelin 10.  
 Quarz 566—568.  
 —, Brauneisenaggregate 534, 545, 552, 554, 565—568.  
 Quarzgewächse 236.  
 Randgranit 156, 173.  
 Rastenberger Granit 429.  
 Reaktionen in festem Zustand 158.  
 Reaktionsbeziehungen 160, 439, 448, 455.  
 Reaktionsvorgänge 164.  
 Regelungstypen 330, 333.  
 Rejuvenation von Hornblende 46, 49, 449.  
 Rekurrenz 162.  
 Reliktgefüge 147, 439, 450 bis 456, 460.  
 Resurgente Granite 246.  
 Rotation im Kristallgitter 18, 28.  
 „Rotes Gebirge“ 548, 549, 560, 570.  
 — —, chemische Analysen 566—568.  
 Saccharite 560.  
 Scheelit aufgewachsen an Wolframit 105.  
 Schluchseegranit 175, 179.  
 Schuchardt 560, 564—567, 571.  
 Schwere Flüssigkeiten 383.  
 Serpentine 530, 630—638.  
 Serpentin-Gabbromassiv. Wojaleite 625.  
 Sodalith 4, 6.  
 Spektralanalyse von Biotithornblendegestein 682.  
 — Chloritgesteinen 678.  
 — Diopsid 682.  
 — Gabbro 674.  
 — Kluffmineralien, Wojaleite 684.  
 — Serpentin, Wojaleite 671.  
 — Tremolit 683.  
 Spektrenmethoden 351.  
 Spektrographie von Bleiglanz 700.  
 — FeS<sub>2</sub> (Pyrit) 702.  
 — Zinkblende 701.  
 — Wulfenit, Vanadinit, Descloizit 698.  
 Statistische Verteilung im Kristallgitter 22, 28.  
 St. Blasien Granit 171, 178.  
 Steinsalz, Verfärbung durch Röntgenstrahlen 203—212.  
 —, blaues und gelbes 212.  
 Stoffbilanz 160.  
 Strukturauflockerung 433, 448, 450, 460, 466.  
 Strukturunterschiede durch Abkühlung 97.  
 Syenite vom Erzenbachtypus 161.  
 Syntexis 127, 195.  
 Syntexite 161, 163, 165, 181, 183.  
 Synthese, Hydroxysodalith 3.  
 —, Na<sub>2</sub>O-reicher Carnegieit 14, 17.  
 —, Nephelin 12.  
 —, Pseudonephelin 10.  
 Talk 533, 553, 564, 567.  
 Talkserpentin 530.  
 Tapiolit 610, 617.  
 Tektonische Fließvorgänge 228.  
 Tektonite der Grenzregion, Wojaleite 650.  
 Thenardit auf Kryolith 505.  
 Tremolit, Chemismus und Optik 531, 533, 563, 566, 568.  
 —, mechanische Beanspruchung 532.  
 Tremolitadern, Tremolitisierung Wojaleite 654.  
 Tremolitudinit 529, 550, 551.  
 —, chemische Analysen 534, 553.  
 Tremolitzersetzung 556, 567.  
 Trennmethode 360.  
 Trennungsflächen im Glimmer 495.  
 Turner Typus (augengneisartig) 240.  
 Ultrabasite 138.  
 —, primärer Tremolitgehalt 530.  
 Ultramarin 5.  
 —, entschweifelter 11.  
 Umwandlungsprodukt, Abhängigkeit von Gittereinlagerungen 22, 28.  
 Unausgereifter Diorit 84.  
 Unterkühlung 95.  
 Variationsdiagramme 182.  
 Verfärbung durch Röntgenstrahlen 203—212.  
 Vesuvian Wojaleite 640.  
 Villarsit 534, 536, 537, 551, 555, 558, 563, 564.

- Viskosität, Ermittlung von — 262.  
 Vulkanite 181, 183, 185, 197.  
 Wegsamkeit 146, 158.  
 Wehrilit 529.  
 Weinsberger Granit 428.  
 Wittichenit von Sadiisdorf, kristallographische und röntgenologische Untersuchungen 113—117.  
 Wolframit 105.
- Wulfenit, Auftreten des — 696.  
 —, Bildungsweise des — 709.  
 Xylotil 534, 541—543, 551 bis 555, 564.  
 Zinnstein, chemische Aufschlußverfahren 601.  
 —, Fremdphasen mit Rutilgitter 609.
- Zinnstein, Röntgendiagramme 606, 607, 610, 613.  
 —, Röntgenuntersuchung 603.  
 —, Spektrographie 600, 602 bis 605.  
 —, Untersuchung im Auflicht 598.  
 —, Untersuchungsmaterial, Fundorte 597.  
 Zoisitsaussurit 639.  
 Zweiglimmergranite 215.

## Ortsverzeichnis.

- Akoafim, Kamerun (Charnokit) 573.  
 Albtal 167.  
 Alifragas (Vera) Spanien 403.  
 Alpen (Wulfenitvorkommen) 692.  
 Bärental 145.  
 Baumgarten bei Frankenstein (Schlesien) 546, 548, 556.  
 Belchen 157.  
 Bensheim-Schönberg 433.  
 Burstel im Wiesental 153—155.  
 Erlenbach 75, 468.  
 Feldberg 145.  
 Frankenstein (Schlesien) 547, 560.  
 —, Pluton des — (Hessen) 43.  
 Franklin Furnace N. J. (Minnette) 257.  
 Friedrichslegen Grube bei Oberlahnstein (Bleiglanz, Boulangerit, Bournonit, Tellur, Kupferkies, Spateisen) 407.  
 Galgenberg bei Zobten (Schlesien) 529, 535, 547.  
 Grochau bei Frankenstein (Schlesien) 548.  
 Hall, Tirol (blaues und gelbes Steinsalz) 212.
- Heppenheim-Lindenfelser Zug (Diorit und Gabbro) 52, 64, 443, 447.  
 Herzogenhorn 157.  
 Hohberg 442, 446, 458.  
 Horbach-Wittenschwand (Nickelbergwerk) 140, 142, 146, 149.  
 Ibach 146.  
 Knodener Kopf 442, 446, 462.  
 Kraubath 557.  
 Krems bei Budweis (Böhmen) 547, 572.  
 Laufenburg 167.  
 Lauteruff 64.  
 Mambach 161, 162.  
 Marienstein (Tegernsee) Cölestin 399.  
 Medfordgang Cambridge USA. 257.  
 Münchberger Gneismasse 269, 272, 340.  
 Muggenbrunn 145.  
 Murgtal 146.  
 —, (Zweiglimmergranit) 244.  
 Niederhepschingen 172.  
 Nordschwarzwald, Zweiglimmergranit 216.  
 —, geologische Karte 217.
- Oberpfälzer Wald 530.  
 Odenwald 37—85, 427—470.  
 Ostalpen (Wulfenitvorkommen) 690.  
 Palmer Hill, Essex Co N. J. (Diabas) 257.  
 Pfaffenberg 172.  
 Sadiisdorf, Sachsen, Kolbeckit 110.  
 —, Wittichenit 112.  
 Schauinsland 148.  
 Schlüchtal 146.  
 Schollach 117.  
 Seidenbuch 443, 447.  
 St. Blasien 150.  
 Tampadel bei Zobten (Schlesien) 529.  
 Todtmoos 139, 146, 148.  
 Todtnauberg 142, 144.  
 Tromm 432.  
 Vereinigt Zwitterfeld, Fundgrube Zinnwald (Wolframit, Scheelit, Eisenglanz) 105.  
 Waldviertel (österreichisches) 428.  
 Wehrhalden 149.  
 Wojaleite bei Wurlitz 629, 630.  
 Zell im Wiesental 171.  
 Zobten (Schlesien) 529, 535, 547.

## Kartenverzeichnis.

- |   |          |
|---|----------|
| Dioritmigmatit von Erlenbach . . . . .  | 75       |
| Münchberger Gneismasse . . . . .  | 272      |
| Petrographische Übersichtskarte des Südschwarzwaldes . . . . .                          | nach 340 |
| Petrographische Übersichtskarte der Diorite im Granitverband östlich Bensheim . . . . . | 440/441  |
| Zweiglimmergranite im nördlichen Schwarzwald . . . . .                                  | 217      |

### Berichtigung.

- S. 46 Zeile 8 u. 9 von unten lies: Waschenbach statt Waschenberg  
 S. 54 „ 3 „ „ „ : Lindenfels „ Laudenu  
 S. 55 Tabelle 5 (Fortsetzung) oben ergänze bei Analyse 26\*: (An) = (88—55)  
 S. 57 Zeile 2 von unten lies: 49 statt 56  
 S. 57 9 „ „ „ : Dengertsmühle „ Rengertsmühle  
 S. 76 „ 11 „ oben „ : Bitsch „ Pitsch  
 S. 262 „ 16 „ „ „ : 952° „ 95°  
 S. 325 „ 14 „ „ „ : Winchell „ Winchel

Auf Tafel I (HOENES, Petrographische Übersichtskarte des Südschwarzwaldes) sind die 2 Zeichen GR, 3 bzw. 6 cm ONO von Badenweiler, durch GK zu ersetzen.

S. 477 Zeile 5 von unten lies:  $n_{\gamma'} = 1,754$  statt  $n_{\gamma'} = ,754$

S. 484 „ 4 „ oben „ :  $n_{\gamma'} = 1,727$  „  $n_{\gamma'} = ,727$

S. 484 „ 5 „ „ „ : (001) „ (00 ).

Die Formel Mitte der S. 484 muß heißen:

$$\frac{n_{\gamma}}{n_{\alpha}} = \sqrt{\frac{n_{\gamma'}^2 \sin^2 \varrho' - n_{\gamma''}^2 \sin^2 \varrho''}{n_{\gamma'}^2 \cos^2 \varrho'' - n_{\gamma''}^2 \cos^2 \varrho'}}$$